Zur Strahlenchemie der Furocumarine und verwandter Verbindungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

SAMIR FARID

aus Fajum / Ägypten

Göttingen
1967

D 7

Zur Strahlenchemie der Furocumarine und verwandter Verbindungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

SAMIR FARID

aus Fajum / Ägypten

Göttingen
1967

Gedruckt von der Reproabteilung
der Abt. Strahlenchemie am
Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung
Mülheim a.d. Ruhr

März 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G.O. Schenck
Korreferent: Prof. Dr. H. Brockmann

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1967

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1962 bis November 1965 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.O. Schenck im Max-Planck - Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G.O. Schenck danke ich für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. C.H. Krauch danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen und die mir gewährte freundliche Unterstützung besonders.

Herrn Dr. G. Pfundt danke ich bestens für die kritische Durchsicht dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch der von ihm geleiteten spektroskopischen Abteilung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINFÜHRUNG	1
ZUSAMMENFASSUNG	5
THEORETISCHER TEIL	
A. Strahlenchemische Reaktionen zur Bildung von Ketooxetan- und 1.4-Dioxenderivaten	11
1. Einführung	11
2. Präparative Befunde	13
2.1 C_3O-Cycloaddition von Phenanthrenchinon an Furocumarine, Furochromone und Cumaron	13
2.2 Ausdehnung des neuen Additionstyps von Phenanthrenchinon auf weitere ungesättigte Verbindungen:	14
2.2.1 benzocyclische Olefine	14
2.2.2 substituierte benzocyclische Olefine	16
2.2.3 Furane	17
2.2.4 1.4-Dioxen und Vinylencarbonat	17
2.2.5 Vinylverbindungen	18
2.3 Ausdehnung der C_3O-Cycloaddition auf andere Dicarbonylverbindungen:	21
2.3.1 Benzil	21
2.3.2 1.4-Naphthochinon	22
2.4 Reaktionen von Benzophenon mit Xanthotoxin und Visnagin	23
2.5 Vergleichende Versuche mit γ-Strahlung	24

3. Struktur und Eigenschaften der Oxetan- und 1.4-Dioxenderivate 25

3.1 Vorbemerkung 25

3.2 C_3O-Cycloaddukte des Phenanthrenchinons 26

3.2.1 UV- und IR-Spektren 26

3.2.2 Reduktion des Adduktes Phenanthrenchinon/Cumaron 27

3.2.3 Pyrolyse und säurekatalysierte Spaltung der Ketooxetane 28

3.2.4 Photolyse 28

3.2.5 NMR-Spektren 30

3.3 C_3O-Cycloaddukte des Benzils, 1.4-Naphthochinons bzw. Benzophenons 35

3.4 1.4-Dioxenderivate 40

3.4.1 UV-Spektren 40

3.4.1.1 Spektroskopische Verfolgung der Reaktionen 40

3.4.1.2 Photostabilität der Phenanthrodioxenderivate 42

3.4.2 IR-Spektren 44

3.4.3 NMR-Spektren 47

3.4.3.1 Signale der aromatischen Protonen 47

3.4.3.2 Spektren der Addukte mit Furanen 49

3.4.3.3 Konformationen der Substituenten am Dioxenring 49

4. Diskussion 56

B. Photochemische Reaktionen zur Bildung von Cyclobutanderivaten 59

1. Einführung 59

2. Präparative Befunde 61

2.1 Dimerisation und Polymerisation 61

2.1.1 Belichtung im Festzustand: Polymerisation von Visnagin 61

2.1.2 Belichtung in Lösung: Dimerisation von Xanthotoxin 61

2.2 Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen 63

2.2.1 C_4-Cycloaddition an die Pyrondoppelbindung der Cumarine 63

2.2.2 Die Furochromone als Photosensibilisatoren für die C_4-Cyclodimerisation 65

2.2.3 C_4-Cycloaddition an die Furandoppelbindung der Furocumarine und Furochromone 65

3. Diskussion 67

C. Photochemische C_4-Cyclodimerisation von Cumarin 71

1. Einführung 71

2. Präparative Befunde 73

2.1 Isolierung des vierten, bisher unbekannten C_4-cyclodimeren Cumarins 73

2.2 Trennung der C_4-Cyclodimeren des Cumarins 74

2.3 Photodimerisation von Cumarin in verschiedenen Lösungsmitteln 75

2.4 Temperatureinfluß 76

2.5 Konzentrationseffekt 76

2.6 Dimerisation in erstarrten Lösungsmitteln 77

3. NMR-Spektren und Struktur der Cyclobutadimeren 77

3.1 Allgemeines 77

3.2 Analyse der NMR-Spektren und Strukturzuordnung der Cumarin-Dimeren 79

4. Diskussion 83

EXPERIMENTELLER TEIL 87

LITERATURVERZEICHNIS 117

Einführung

Im 16. Jahrhundert vor der Zeitrechnung beschrieb ein ägyptisches Papyros die Verwendung bestimmter Pflanzen zur Dunkelfärbung der Haut als Schutz gegen die Wirkung der Sonnenstrahlung [158]. Die folgende Abbildung zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus diesem Papyros:

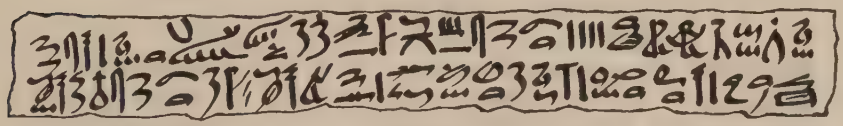


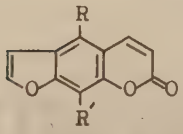
Abb. 1 Ausschnitt aus "Papyros Ebers" +)

Ähnliche Hinweise zur Behandlung der Leukoderma (Depigmentierung der Haut) finden sich in dem indischen "Atharva Veda" ("Heiliges Buch"), das etwa zwei Jahrhunderte später datiert wird [16].

Aus dem 2. und 10. Jahrhundert nach der Zeitwende sind weitere indische und asiatische Texte, speziell über die Heilwirkung der Pflanze Psoralea coryliforia überliefert [57, 92]. Später, im 13. Jahrhundert, beschrieb Ibn-Elbitar in seinem Buch "Mofradat El-Adweya" ("Einzelheiten über Medikamente") die Behandlung der Leukoderma mit der im Niltal wachsenden Pflanze Ammi majus L. [63]. Alle diese Berichte betreffen Pflanzen, die mit Sicherheit oder zumindest mit großer Wahrscheinlichkeit Furocumarine als wirksame Komponenten enthalten.

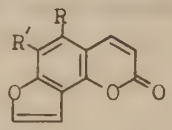
+) "Papyros Ebers", Tafel LXXXVII, Zeile 3 und 4
Univers.-Bibl. Leipzig.

Die moderne Geschichte dieser Substanzklasse, die von den allgemeinen Formeln 1 und 2 beschrieben wird, begann 1938 mit der Entdeckung von KUSKE [90], daß sowohl die Extrakte von fünf verschiedenen Pflanzen als auch zwei reine Furocumarine - nämlich Bergapten und Oxypeucedanin - photodynamische Aktivität+) zeigen. Im Jahre 1947 wurden dann aus den Samen von Ammi majus drei Furocumarine - Xanthotoxin, Imperatorin und Bergapten - isoliert [45, 142], auf deren photodynamische Wirkung klinische Untersuchungen hinwiesen [41]. Xanthotoxin wird gegenwärtig in größeren Mengen gewonnen und als Medikament gegen Leukoderma in den Handel gebracht.



1

a	Psoralen	R = R′ = H
b	Bergapten	R = OCH_3, R′ = H
c	Xanthotoxin	R = H, R′ = OCH_3
d	Isopimpinellin	R = R′ = OCH_3
e	Imperatorin	R = H, R′ = $OCH_2 \cdot CH{:}CMe_2$



2

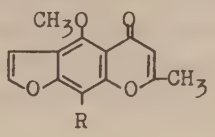
a	Angelicin	
b	Isobergapten	
c	Sphondin	
d	Pimpinellin	

Psoralen (1a), der Grundkörper der linear gebauten Furocumarine (1) ist photodynamisch am aktivsten. Die angular gebauten Isomeren (2) besitzen im allgemeinen nur schwache oder gar keine Aktivität [100, 107].

Die Furocumarine unterscheiden sich in ihrem Wirkungsmechanismus grundsätzlich von den anderen photodynamisch aktiven Verbindungen: Während die photodynamische Wirkung von Farbstoffen wie Methylenblau, Hypericin, Porphyrinen u.a. auf deren Fähigkeit als Photosensibilisatoren für die O_2-Übertragung zurückgeführt wird [17], ist die Aktivität der Furocumarine von O_2 unabhängig [83].

+) Nach FOWLKS [46] allgemein definiert als "... any observable change in a system containing biological material and photosensitizer which only occurs as a result of irradiation of the mixture..."

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Einblick in das photochemische Verhalten der Furocumarine zu gewinnen, die in ihrer photobiologischen Wirkung eine Sonderstellung einnehmen.+) Zunächst begann ich mit einer Untersuchung von Cycloadditionsreaktionen der Furocumarine und verwandter Verbindungen, u.a. der ebenfalls natürlich vorkommenden Furochromone (3), ferner von Benzofuran und anderen benzocyclischen Olefinen, Furanen und Vinyläthern sowie von Cumarin und einigen Cumarinderivaten.



3 a R = H Visnagin
b R = OCH_3 Khellin

Teile aus dieser Arbeit sind veröffentlicht [80, 81, 85, 86, 111] bzw. nach Vorträgen referiert [82a, b und 84 a, b].

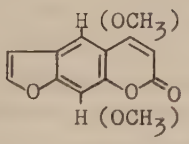
+) Übersichtsartikel: "Psoralens and Radiant Energy" Suplement to J.Invest.Dermatol. 32, 132-391 (1959)

Zusammenfassung

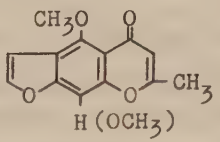
Photochemische Ergebnisse

Die Ketooxetanbildung in Konkurrenz zur Schönberg-Addition

Die Photoreaktion von 9.10-Phenanthrenchinon (PQ) mit Furocumarinen (1) und Furochromonen (2) führt unter 1.2-Cycloaddition an die Furandoppelbindung zur Bildung von α-Ketooxetanen (Rk. 1).

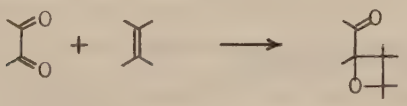


1



2

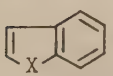
Diese Reaktionsweise der o-Chinone war bisher nicht bekannt. Sie konkurriert mit der bekannten 1.4-Cycloaddition von Olefinen an die chinoiden O-Funktionen des o-Chinons (Schönberg-Reaktion), die zu 1.4-Dioxenen führt (Rk. 2).



(1)

Schönberg-Reaktion (2)

Bei der Photoaddition von PQ an benzocyclische Olefine

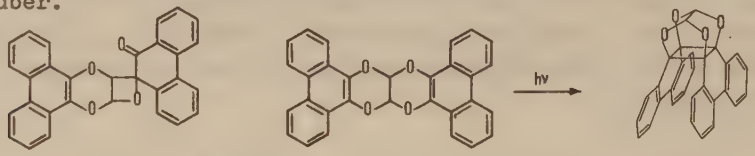


X = O, CH_2, SO_2, OC=O, $C(CH_3)_2O$

werden Oxetane bzw. nebeneinander Oxetane und 1.4-Dioxene gebildet. Oxetane entstehen auch bei der Photoaddition von

PQ an Heterocyclen wie Vinylencarbonat und 1.4-Dioxen. Mit Furanen, Vinyläthern und Äthylvinylsulfid wurden die entsprechenden Schönberg-Addukte erhalten.

Die Photoaddition von PQ an Vinylchlorid führt zu Addukten von Phenanthrodioxen- bzw. Ketooxetan-Struktur, außerdem zu zwei anderen Produkten 30 und 31, die durch weitere Reaktion von PQ mit dem 1:1-Addukt, Chlorphenanthrodioxen, unter photosensibilisierter HCl-Abspaltung gebildet werden. 30 geht unter Photoisomerisierung in die neuartige Käfigverbindung 33 über.



31 30 33

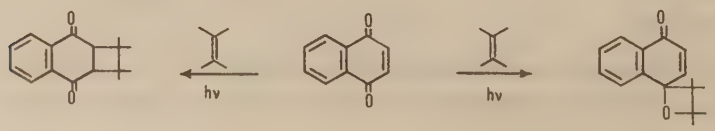
Vergleichende Versuche mit γ-Strahlung zeigten, daß die Produktbildung bei der Cycloaddition von PQ an Olefine ähnlich wie bei den entsprechenden Photoreaktionen ist.

Aus der UV-spektroskopischen Verfolgung der Photoreaktion von PQ mit Dioxen geht hervor, daß die nebeneinander verlaufenden 1.2- und 1.4-Cycloadditionen von gleicher Reaktionsordnung sind.

Ebenso wie PQ photoaddiert sich auch Benzil an die Furandoppelbindung von 1 und 3 zu Oxetanderivaten.

Konkurrierende C_3O- und C_4-Cycloadditionen

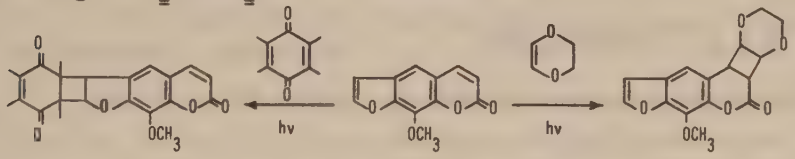
Die photochemische Cycloaddition von 1.4-Naphthochinon an ungesättigte Verbindungen führt zu Oxetan- bzw. Cyclobutan-Derivaten: Wie bei den 1.2-Dicarbonylverbindungen addiert sich 1.4-Naphthochinon an 1 und 3 unter C_3O-Ringbildung. Dagegen verläuft die Reaktion mit Styrol unter C_4-Cycloaddition.



C_4-Cycloadditionen an die Doppelbindungen der Pyron- bzw. Furanringe von Furocumarinen

Die Reaktion der photochemisch angeregten Furocumarine sowie anderer Cumarinderivate mit ungesättigten Verbindungen wie Inden, Äthylvinyläther und 1.4-Dioxen führt zur C_4-Cycloaddition an die Pyrondoppelbindung. Die Furochromone 3 eignen sich dagegen als Photosensibilisatoren für die C_4-Cyclodimerisation des Indens.

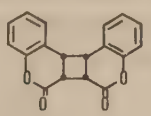
Die Reaktion von 1 und 3 mit photochemisch angeregtem Durochinon führt ebenfalls zu Cyclobutanderivaten, jedoch erfolgt die Addition des Chinons hierbei an die Furandoppelbindung von 1 und 3.



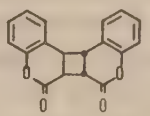
73 1c 72

Cyclobutadimerisation von Xanthotoxin und Cumarin

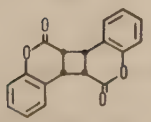
Die Belichtung des Furocumarinderivats Xanthotoxin (1c) mit oder ohne Sensibilisator führt zur Bildung des anti-Kopf-Kopf-C_4-Cyclodimeren. Eine Untersuchung der unsensibilisierten Photodimerisation des Grundkörpers Cumarin in acht verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, daß nicht - wie bisher angegeben - nur das syn-Kopf-Kopf-C_4-Cyclodimere (76) sondern auch das anti-Kopf-Kopf- (78) und das syn-Kopf-Schwanz-C_4-Cyclodimere (79) nebeneinander entstehen. Letzteres war bisher unbekannt.



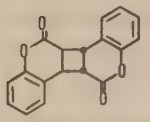
76 Schmp. 279-280°



78 Schmp. 179-181°



79 Schmp. 204-206°



77 Schmp. 320°

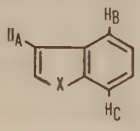
78 + 79 (1:1 , Schmp. 261°)

Das Produktspektrum ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels, der Cumarinkonzentration, der Temperatur und dem Aggregationszustand des Lösungsmittels. Der relative Umsatz zu 76 nimmt mit zunehmender DK des Lösungsmittels zu, der von 78 dagegen ab. Während die Bildung von 78 von Konzentration und Temperatur fast unabhängig ist, nehmen die Ausbeuten an 76 und 79 mit sinkender Temperatur und mit steigender Konzentration stark zu. Die relative Quantenausbeute der Bildung von 76 in Dioxan oder Eisessig ist in der festen Phase wesentlich höher als in der flüssigen. Offenbar entstehen 76 und 79 aus Assoziaten, die in der Lösung vorgebildet sind.

N M R - Untersuchungen

Fernkopplung zwischen Protonen an verschiedenen Ringen

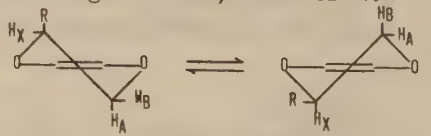
Bei benzocyclischen Olefinen koppeln H_A und H_C mit etwa 0.8 Hz (bei Fünfringen) bzw. 0.5 Hz (bei Sechsringen). J_{AB} ist dagegen praktisch null. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Autoren.



Aufhebung der Doppelbindung durch Hydrierung oder Cycloaddition führt zur Kopplung zwischen H_A und H_B von ca. 1 Hz und zur Verminderung von J_{AC} auf etwa die Hälfte.

NMR-Untersuchung zur Konfiguration von Substituenten am Dioxenring

Aus der Analyse der ABX-Spektren von den Protonen am Dioxenring in monosubstituierten Phenanthrodioxenderivaten bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich, daß der 1.4-Dioxenring in der Halbsesselform vorliegt. Einige Substituenten zeigen bevorzugt axiale bzw. äquatoriale Orientierung, während bei anderen ein Gleichgewicht



C_6H_5, $C_{10}H_7$, SC_2H_5, O-Alk, O-Ar, Cl

zwischen den beiden möglichen Halbsessel-Konformationen zu beobachten ist.

NMR-Untersuchung zur Struktur von Cyclobutadimeren

Die Spektrentypen der Protonen am Vierring der elf möglichen C_4-Cyclodimeren unsymetrischer Olefine werden diskutiert. Bei den Verbindungen, die A_2B_2-Spektren aufweisen, kann dem Spektrum direkt entnommen werden, ob es sich um ein Kopf-Kopf- oder um ein Kopf-Schwanz-Isomeres handelt. Die Analyse der Spektren zur Ermittlung des Vorzeichens der 1.3-Kopplung ermöglicht es, zwischen syn- und anti-Konfigurationen zu unterscheiden. Die Spektren der vier Cyclobutadimeren des Cumarins in $NaOD/D_2O$ werden analysiert und unter diesem Gesichtspunkt ausgewertet.

Theoretischer Teil

A. STRAHLENCHEMISCHE REAKTIONEN ZUR BILDUNG VON KETOOXETAN- UND 1.4-DIOXENDERIVATEN

A.1 Einführung

Die Photochemie der o-Chinone ist am häufigsten am Beispiel der Reaktionen des 9.10-Phenanthrenchinons (PQ) untersucht worden. Sie gehen alle vom angeregten Chinon aus.

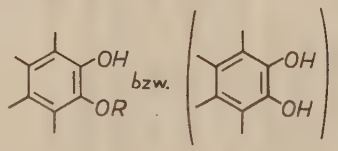
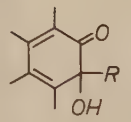
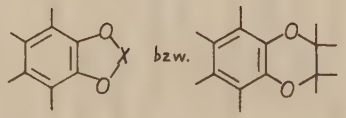
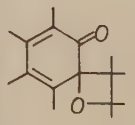
So bilden sich bei der Belichtung con PQ in Gegenwart von O_2 Diphensäure [13] und Diphensäureanhydrid [56, 110] (Rk. 5 in Tab. 1). Bei Belichtung mit leicht dehydrierbaren Verbindungen entsteht im allgemeinen das Hydrochinon [77, 110]. In anderen Fällen erfolgt eine 1.4-Addition von R-H zu Derivaten des Hydrochinons (Rk. 1) und/oder eine 1.2-Addition zu o-chinolartigen Verbindungen (Rk. 2). Die 1.4-Addition beobachtet man z.B. mit Aldehyden [78] oder Äthern [56, 110, 120], die 1.2-Addition wurde u.a.für methylsubstituierte Aromaten beschrieben [110, 121].

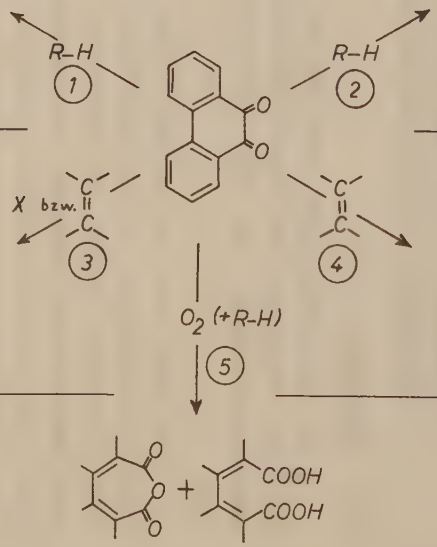
Die bisher bekannten photochemischen Cycloadditionsreaktionen des PQ gehören alle zum Typ der 1.4-Addition an beide O-Atome des Chinons (Rk. 3). Die Addition von Olefinen führt zu 1.4-Dioxenderivaten (SCHÖNBERG-Reaktion) +) [140]. Mit SO_2 [134] bzw. $P(C_6H_5)_3$ [110] entstehen Fünfringaddukte.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß PQ mit Olefinen auch photochemische 1.2-Cycloadditionen eingehen kann, die mit den 1.4-Additionen konkurrieren und zu α-Ketooxetanen führen (Rk. 4).

+) Übersichtsartikel: SCHÖNBERG [137], PFUNDT und SCHENCK [112].

Tab. 1 Photochemische Reaktionen des Phenanthrenchinons

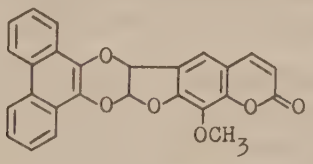
Additionstyp	1.4-Addition	1.2-Addition
R-H Addition		
Cycloaddition		



A.2 Präparative Befunde

A.2.1 C_3O-Cycloaddition von Phenanthrenchinon (PQ) an Furocumarine, Furochromone und Cumaron

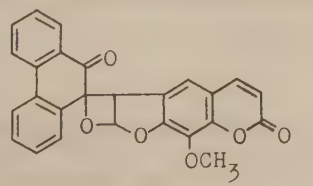
SCHÖNBERG und Mitarbeiter [139] isolierten bei der Sonnenbestrahlung von PQ mit Xanthotoxin ($\underline{\underline{1}}\underline{c}$) ein 1:1-Addukt, dem die Autoren aus Analogiegründen die nachstehende Formel eines Dioxenderivats zuordneten.



PQ/$\underline{\underline{1}}\underline{c}$

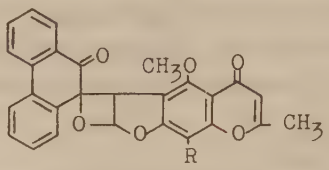
Im Rahmen dieser Arbeit war es interessant festzustellen, ob die Photoaddition von o-Chinonen an Furocumarine und verwandte Verbindungen eine allgemeine Reaktion darstellt und wie die Reaktivitäten der einzelnen Verbindungen dieser Substanzklasse von der Struktur abhängen.

Zunächst stellte ich das Addukt von PQ an $\underline{\underline{1}}\underline{c}$ her. Entgegen der Erwartung zeigte es im UV-Spektrum nicht die für Phenanthrodioxenderivate charakteristische Schwingungsstruktur (Abschnitt A.3). Im IR-Spektren treten zwei Carbonylbanden auf, von denen nur eine in ihrer Lage der C=O-Bande des Furocumarinrestes entspricht. Die vorgeschlagene Formel eines Dioxenderivats konnte daher nicht zutreffen. Der Verdacht lag nahe, daß eine Addition an nur eine C=O-Gruppe des Chinons stattgefunden hat. Wie in Abschnitt A.3 gezeigt wird, kommt dem Addukt tatsächlich die α-Ketooxetanstruktur $\underline{\underline{4}}\underline{c}$ zu.



$\underline{\underline{4}}\underline{c}$

Addukte vom gleichen Typ konnten auch aus den Furocumarinen Psoralen (1a) und Bergapten (1b) und den strukturähnlichen Furochromonen Visnagin (3a) und Khellin (3b) dargestellt werden; es entstanden die entsprechenden Oxetane 4a, 4b, 5a bzw. 5b.



5a R = H
5b R = OCH_3

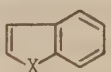
Der gemeinsame Grundkörper beider Substanzklassen, das Cumaron (Benzofuran) bildet mit PQ in 80% Ausbeute ein Photoaddukt 6, das ebenfalls Oxetanstruktur besitzt.

A.2.2 Ausdehnung des neuen Additionstyps von PQ auf weitere ungesättigte Verbindungen

Die zur Bildung von Ketooxetanen führende Cycloaddition eines o-Chinons an ungesättigte Verbindungen stellt eine neue Reaktionsweise dar [+]. Es war von Interesse, diese photochemische Reaktion mit strukturähnlichen Verbindungen auf ihren Anwendungsbereich zu untersuchen.

A.2.2.1 Addition von PQ an benzocyclische Olefine

Betrachtet man Cumaron als ein benzocyclisches Olefin, so kommen für eine systematische Untersuchung Verbindungen der allgemeinen Formel:



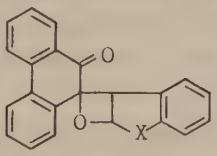
in Frage.

Die Photoaddition von PQ an Isocumarin, Thionaphthen-1.1-dioxid, Inden und 2.2-Dimethylchromen-(3) führt, wie beim Cumaron, durch Addition an nur eine Carbonylgruppe

---

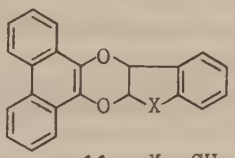
+) Nach der ersten Mitteilung [84a] über diese Reaktion berichteten BRYCE-SMITH und GILBERT [24] und kürzlich COOKSON et al. [32] über die photochemische Bildung von Oxetanen aus p-Chinonen.

des Chinons zu den Spirooxetanen 7 - 10 der allgemeinen Struktur:



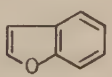
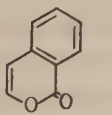
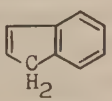
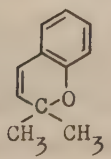
	X =
6	O
7	O-CO
8	SO_2
9	CH_2
10	$C(CH_3)_2O$

Neben den Oxetanen 9 und 10 entstehen mit Inden und Dimethylchromen jedoch auch die Phenanthrodioxenderivate 11 und 12. Man beaobchtet also eine Konkurrenz zwischen 1.2- und 1.4-Addition. Sie wird von der Struktur der olefinischen Komponente bestimmt. Tabelle 2 faßt die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammen.



11 X = CH_2
12 X = $C(CH_3)_2O$

Tab. 2 : Additionsprodukte des PQ an benzocyclische Olefine

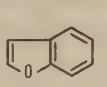
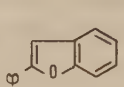
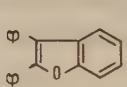
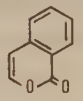
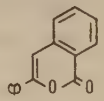
Benzocyclisches Olefin	Ausbeute (%) Oxetan	Dioxen
	80	--
	74	--
	26	13
	38	25

Demnach werden bei unmittelbarer Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms zur C=C-Doppelbindung überwiegend Oxetane gebildet, während die Reaktion bei Nachbarschaft eines C-Atoms gleichzeitig zu Oxetanen und Dioxenen führt.

A.2.2.2 Addition von PQ an substituierte benzocyclische Olefine

Der Einfluß von Phenylsubstituenten auf die Oxetanbildung mit PQ wurde mit 2-Phenylcumaron und 3-Phenylisocumarin studiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3 Additionsprodukte des PQ an Cumaron, Isocumarin und deren Phenylderivate

Benzocyclisches Olefin					
Ausbeute (%) Oxetan	80	36	-	74	16
Ausbeute (%) Dioxen	-	37	>90	-	71

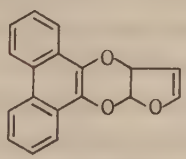
Während Cumaron und Isocumarin mit PQ vorzugsweise Oxetane bilden, liefern die Phenylderivate beider Verbindungen die Oxetane 13 bzw. 14 und die Dioxene 15 bzw. 16 nebeneinander. 2.3-Diphenylcumaron bildet - wie es aus der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion zu entnehmen ist - bevorzugt das bereits beschriebene [104] Dioxenderivat.

Während die Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von PQ an Cumaron und Phenylcumaron fast gleich sind, verläuft die Addition an Diphenylcumaron sechsmal schneller. Dies geht aus der spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen in Mikromaßstab hervor.

Die Geschwindigkeit der Cycloaddition wird durch Methylsubstitution des benzocyclischen Olefins so stark verringert, daß das Chinon konkurrierend mit dem Lösungsmittel reagiert. Die Reaktion von 3-Methylcumaron mit PQ wurde reaktionsspektroskopisch verfolgt. Die Abnahme der Konzentration an PQ mit und ohne Olefin ist fast gleich. Das Addukt 17 von PQ an 5-Methylphenanthrofuran, das bereits von MUSTAFA [103] beschrieben wurde, ließ sich in sehr geringer Ausbeute isolieren. Nach dem IR-Spektrum +) handelt es sich hier um ein SCHÖNBERG-Addukt.

A.2.2.3 Addition von PQ an Furanderivate

In einer weiteren Abwandlung der olefinischen Komponente bei der Reaktion mit PQ wurde nach den Furocumarinen und Cumaron auch Furan angesetzt. Während die Reaktion mit den genannten Benzofuranen die Oxetanderivate in 80% Ausbeute liefert, entsteht mit Furan das 1.4-Dioxenderivat 18 in ~ 50% Ausbeute.



18

Auch mit 2-Methylfuran, 2.5-Diphenylfuran und 2.3-Dihydrofuran konnten bisher nur die entsprechenden SCHÖNBERG-Addukte (19 -21), isoliert werden. Das Entstehen der Addukte mit Oxetanstruktur kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Katalytische Hydrierung von 18 führt zu dem Addukt PQ/2.3-Dihydrofuran (21).

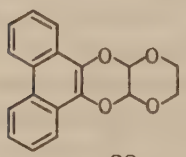
A.2.2.4 Addition von PQ an 1.4-Dioxen und Vinylencarbonat

Ausgehend von dem Ergebnis, daß bei benzocyclischen Olefinen die direkte Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms zur C=C-Doppelbindung die Oxetanbildung begünstigt, sollte

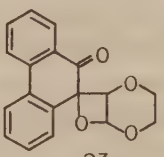
+) $\nu_{C=C}$ 1635/cm, keine C=O oder OH Banden (vgl. A.3).

nun geprüft werden, ob diese in den Vordergrund tritt, wenn eine olefinische Doppelbindung beiderseits mit Sauerstoff substituiert ist.

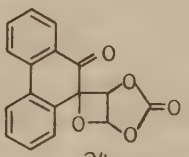
Es zeigte sich, daß mit 1.4-Dioxen - bei fast quantitativem Umsatz von PQ - das SCHÖNBERG-Addukt 22 und das Oxetanderivat 23 im Verhältnis von ca. 1.4 : 1 nebeneinander entstehen (vgl. Abschnitt A.3.4). Aus der Reaktion des PQ mit Vinylencarbonat wird das C_3O-Addukt 24 in guter Quanten- und hoher chemischer Ausbeute erhalten.



22



23

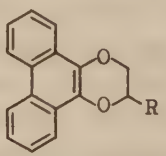


24

A.2.2.5 Addition von PQ an Vinylverbindungen

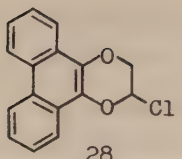
In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde die Addition von PQ an offenkettige Vinyläther und ferner an andere Vinylverbindungen untersucht.

Aus der Reaktion mit Äthylvinyläther, Phenylvinyläther und Äthylvinylsulfid wurden die entsprechenden Dioxenderivate 25 - 27 als Hauptprodukte isoliert. Die spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion zeigte jedoch, daß die Reaktionen nicht einheitlich verlaufen und daß die Nebenprodukte wahrscheinlich Ketooxetane und/oder Phenanthronolderivate sind.

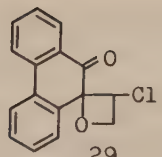


25 R = OC_2H_5
26 R = OC_6H_5
27 R = SC_2H_5

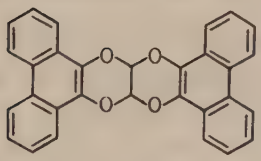
Die Belichtung einer benzolischen Lösung von PQ mit Vinylchlorid lieferte die vier Verbindungen 28 - 31 mit einer Gesamtausbeute von ca. 90% nebeneinander.



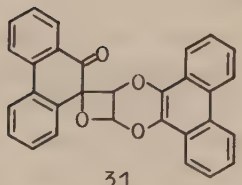
28



29



30

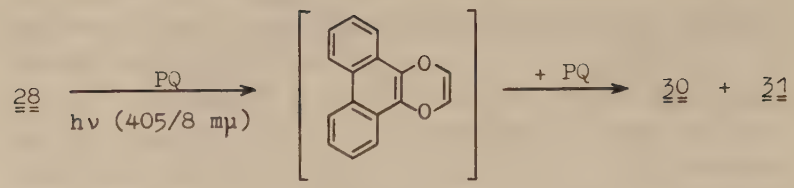


31

Bei der Photoaddition von PQ an Vinylchlorid beobachtet man also sowohl 1.4- als auch 1.2-Cycloadditionen, wobei zunächst 28 bzw. 29 gebildet werden. Außerdem kann - offenbar nach Abspaltung von HCl aus 28 oder 29 - ein zweites Molekül PQ an das olefinische Zwischenprodukt photoaddiert werden, wobei 30 und 31 entstehen. Da bei diesen Versuchen nur in die Vorbande des Chinons eingestrahlt wurde, muß es sich um eine photosensibilisierte HCl-Abspaltung handeln.

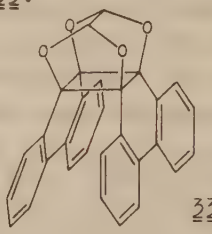
Bei der Photoaddition von PQ an Chlorstilben haben SCHÖNBERG und MUSTAFA [141] als Reaktionsprodukt ein 1:1-Addukt, aus dem HCl abgespalten war [2.3-Diphenyl-(9'.10')-phenanthrodioxin-(1.4)], isoliert. Es erscheint plausibel, daß sich auch bei der Reaktion mit Vinylchlorid zunächst aus 28 durch HCl-Abspaltung 9'.10'-Phenanthrodioxin-(1.4) bildet, das dann (in 1.4-Addition) mit PQ zu 30 reagiert. 31 könnte durch 1.2-Addition von PQ an Phenanthrodioxin oder aus 29 über das entsprechende Oxetenderivat gebildet werden, wobei letzteres weniger wahrscheinlich ist, da aus der Literatur bekannt ist, daß die Oxetene instabil sind [vgl. 143]

Während nach der Belichtung von PQ mit 29 neben Ausgangsmaterial bisher keine definierten Verbindungen isoliert werden konnten, entstehen mit 28 tatsächlich die beiden Addukte 30 und 31. Das dürfte so zu deuten sein, daß das intermediär entstehende Phenanthrodioxin (das jedoch bisher nicht isoliert werden konnte) ebenso wie 1.4-Dioxen mit PQ unter 1.4- und 1.2-Cycloaddition reagiert.



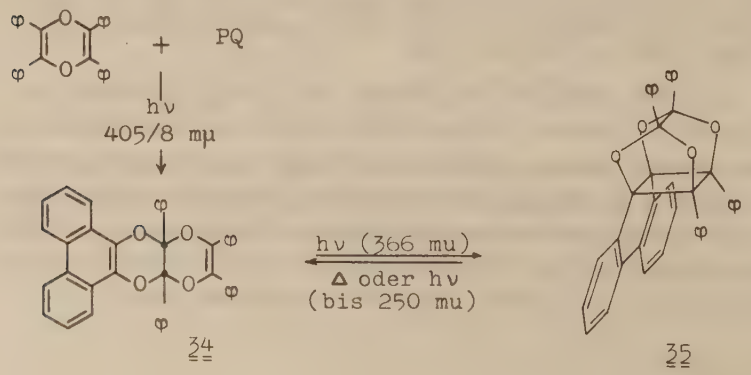
28 kann als Ausgangsverbindung zur Darstellung anderer Phenanthrodioxenderivate eingesetzt werden. Beim Kochen mit äthanolischer KOH, Natriumäthylmercaptid bzw. Natriummethylat findet Austausch des Chlors an 28 unter Bildung von 25, 27 bzw. 32 statt. 25 und 27 konnten photochemisch aus PQ und den entsprechenden Vinylverbindungen hergestellt werden.

Eine interessante Isomerisierung beobachtet man bei der Belichtung von 30. Sie führt unter Cyclobutanringschluß zu der Käfigverbindung 33.



33

Eine Käfigverbindung vom gleichen Typ entsteht bei der Belichtung von 34, das bei der Photoaddition von PQ an Tetraphenyl-1.4-dioxin gebildet wird.



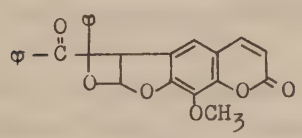
34 35

A.2.3 Ausdehnung der C_3O-Cycloaddition auf andere Dicarbonylverbindungen

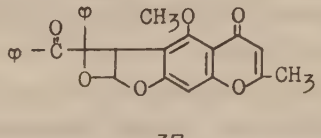
Mit dem Ziel, die C_3O-Cycloaddition von PQ an Furocumarine und andere ungesättigte Verbindungen auf andere Dicarbonylverbindungen zu übertragen, untersuchte ich die Photoreaktionen von Benzil und von p-Chinonen mit Xanthotoxin und mit Visnagin.

A.2.3.1 Photoaddition von Benzil an Xanthotoxin und Visnagin

Die Reaktion von Benzil mit 1c oder 3a führte - durch selektive Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande des Benzils ($\nu < 27\,000$/cm) - zur Bildung der entsprechenden Oxetanderivate 36 bzw. 37 in guter Ausbeute. Dünnschichtchromatographisch konnte die Bildung weiterer Verbindungen nachgewiesen werden, deren Struktur jedoch offen bleiben muß.



36



37

Die Photoreaktionen des Benzils mit den benzocyclischen Olefinen Cumaron und Inden sind von METZNER [97] untersucht worden. Definierte Produkte konnten bei der Reaktion mit Cumaron nicht isoliert werden. Auch mit Inden konnte kein Additionsprodukt gefaßt werden. Benzil sensibilisiert jedoch die C_4-Cyclodimerisation des Inden+).

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß Benzil bei der Photoreaktion mit benzocyclischen Olefinen zwar in einigen Fällen Oxetane bildet, sich aber keineswegs stets analog zum PQ verhält.

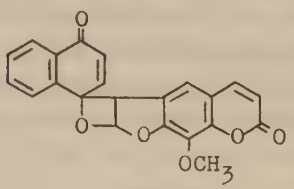
+) Dagegen liefert die Reaktion von PQ mit Inden bei selektiver Einstrahlung in die Vorbande des Chinons kein Diinden (s. Exp. zu A.2.2.2)

A.2.3.2 Photoaddition von 1.4-Naphthochinon an Xanthotoxin und Visnagin

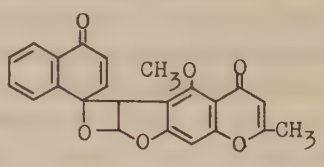
Grundsätzlich sind bei den Photoreaktionen von p-Chinonen mit Olefinen zwei Cycloadditionsweisen möglich: Die Addition an eine C=C-Doppelbindung des Chinons führt zur Cyclobutanbildung, die an eine C=O-Gruppe zu Spirooxetanen. Beide Reaktionstypen sind bekannt. Z.B. bei den Photoreaktionen von Durochinon mit verschiedenartigen Olefinen wurden stets die entsprechenden Cyclobutanderivate erhalten [131]. Dies ist auch der Fall mit Xanthotoxin und Visnagin (s. Kap. B). BRYCE-SMITH und GILBERT isolierten dagegen Oxetanderivate bei der Photoreaktion von Cycloocten mit einigen p-Chinonen, darunter 1.4-Naphthochinon [24]. Letztes bildet dagegen ein Photo-C_4-cyclodimeres [81a, 137].

1.4-Naphthochinon erschien mir daher für Modellreaktionen besonders interessant, weil dabei die Konkurrenz zwischen den C_3O- und C_4-Cycloadditionen mit der Oxetan- bzw. Dioxen-Bildung bei den 1.2-Dicarbonylverbindungen zu vergleichen wäre.

Wie im Falle von PQ und Benzil addiert sich auch 1.4-Naphthochinon an die Furandoppelbindung von 1c und 3a unter Bildung der Oxetanderivate 38 und 39.

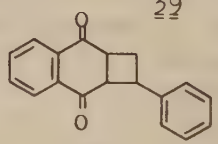


38



39

Dagegen addiert sich 1.4-Naphthochinon an Styrol zu dem Cyclobutanderivat 40.



40

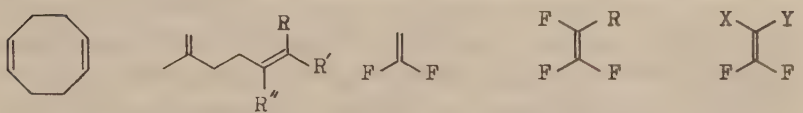
Weitere systematische Untersuchungen sind vorgesehen. Sie sollen zeigen, in wieweit der Reaktionsablauf dieses Chinons und anderer p-Chinone von der olefinischen Kompo-

nente bestimmt wird.

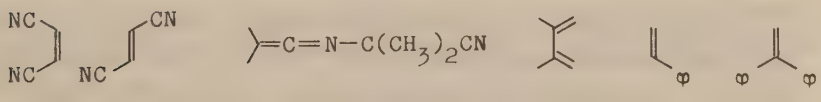
A.2.4 Reaktionen von Benzophenon mit Xanthotoxin und Visnagin

Während die Oxentanbildung aus o-Chinonen und 1.2-Dicarbonylverbindungen bisher nicht bekannt war, ist die photochemische Addition von Ketonen und Aldehyden an tri- und tetra-substituierte Olefine unter Bildung von Oxetanen schon vor 50 Jahren von PATERNO und CHIEFFI [106] beschrieben und später von BÜCHI und Mitarbeitern [25] näher untersucht worden. Neuderings wurde diese Reaktion auf eine große Anzahl von Ketonen und Aldehyden sowie auf verschiedene Olefine ausgedehnt. Sie gelang bisher mit folgenden ungesättigten Verbindungen:

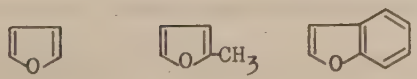
[25,106,170] [31] [7,21,56] [54]



[54] [98,151,169] [31] [55] [15,55]



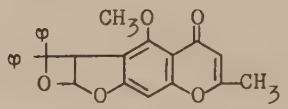
[12] [145] [36] [122] [81a]



[132,159] [48,159] [97]

Es sollte nun geprüft werden, ob die Furocumarine und Furochromone, die mit PQ und Benzil Oxetane bilden, mit Monocarbonylverbindungen (wie Benzophenon) ebenso reagieren.

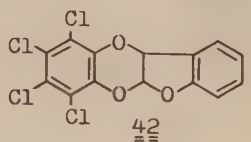
Die Reaktion von Benzophenon mit Xanthtotoxin (1c) führt, wie in Abschnitt B.2.1.2 gezeigt wird, zur Cyclobutadimerisation des Furocumarins. Bei der Reaktion mit Visnagin (3a) bildet sich jedoch durch Addition von Benzophenon an die C=C-Doppelbindung des Furanrings das Oxetanderivat 41.



41

A.2.5 Vergleichende Versuche mit γ-Strahlung

Die Cycloadditionen von o-Chinonen an Olefine sind in den meisten Fällen nur photochemisch durchgeführt worden. Bei einer begrenzten Zahl von Chinonen (z.B. Tetrachlor-o-chinon) findet auch eine thermische Addition statt [vgl. 58]. Sie führt jedoch nicht immer zu den gleichen Produkten [137]. Interessanterweise liefert die thermische Reaktion von Tetrachlor-o-chinon mit Cumaron das 1.4-Additionsprodukt 42+) [58], während bei der photochemischen Reaktion von PQ mit Cumaron das Oxetan 6 entsteht (A.2.1)



42

In den letzten Jahren zeigten Untersuchungen u.a.aus dem SCHENCKschen Arbeitskreis [56, 70, 79], vor allem die Arbeiten von KRAUCH und METZNER [82a, 87, 88, 97], daß eine Vielzahl photochemisch möglicher Reaktionen (C_4-Cyclodimerisation, DIELS-ALDER-Reaktionen, Isomerisierungen

+) Diese Verbindung wurde nach der Literaturangabe [58] hergestellt und dessen Struktur spektroskopisch gesichert.

u.a.) in aromatischen Lösungsmitteln auch unter dem Einfluß ionisierender Strahlen ablaufen.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sollten erweisen, ob Cycloaddukte mit PQ auch durch γ-Strahlung gebildet werden können. ^{60}Co-γ-Bestrahlung von PQ mit Xanthotoxin und Vinylencarbonat in benzolischer Lösung lieferte die Oxetanderivate 4c bzw. 24. In gleicher Weise liefert die Reaktion von PQ mit 2.2-Dimethylchromen-(3), das Oxetanderivat (10) und das Dioxenderivat (12) nebeneinander. Das Entstehen des "SCHÖNBERG-Adduktes" 25 aus PQ und Äthylvinyläther konnte UV-spektroskopisch nachgewiesen werden. In vergleichsweise guter Ausbeute ließ sich auch das von SCHÖNBERG und MUSTAFA [140] beschriebene Addukt PQ/Styrol (43) durch γ-Bestrahlung erhalten. Photo- und radiationschemische Reaktionen führen hier also zu den gleichen Produkten.

A.3 Struktur und Eigenschaften der Oxetan- und 1.4-Dioxenderivate

A.3.1 Vorbemerkung

Die Untersuchungen von PFUNDT [110, 133] zeigten, daß 1.4-Additionsprodukte des PQ (s.Tab. 1) eine charakteristische Schwingungsstruktur im nahen UV aufweisen (vgl.Abb.2). Diese wurde auf das aromatische Phenanthrensystem zurückgeführt, das durch Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 erhalten wird. Die Lage des ersten Maximums der Schwingungsstruktur (um 27 000/cm) gibt einen Hinweis auf den Addukttyp. Die Addukte mit Phenanthronolstruktur (Rk. 2 in Tab. 1) zeigen keine Feinstruktur im UV-Spektrum, sondern ein breites Absorptionsmaximum (Carbonylvorbande um 30 400/cm).

A.3.2 Struktur der C_3O-Cycloaddukte des Phenanthrenchinons

A.3.2.1 UV- und IR-Spektren

Die UV-Spektren der in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen - als Beispiel ist das Spektrum des Adduktes PQ/Cumaron (6) wiedergegeben (Abb. 2) - weisen keine Feinstruktur auf. Sie besitzen drei Maxima um 30 000, 35 000 und 41 000/cm.

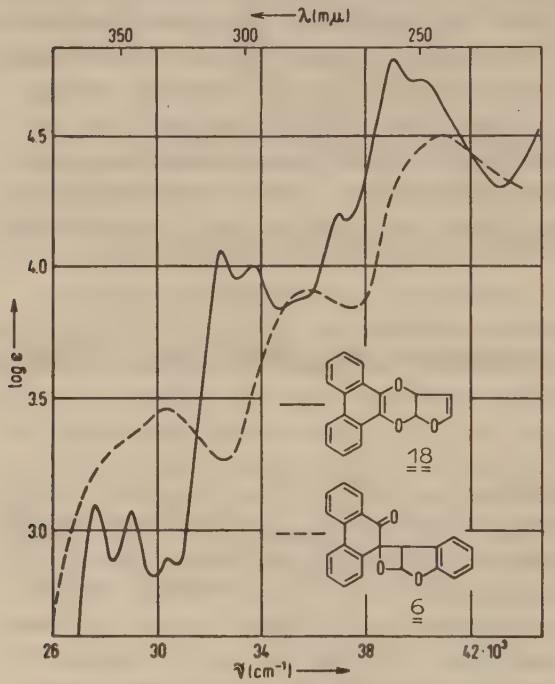


Abb. 2
UV - Spektren der PQ - Addukte 6 an Cumaron (Ketooxetanstruktur) und 18 an Furan (Dioxenstruktur) in Methanol

Damit ist bereits eine Struktur mit einer Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 (1.4-Dioxen- oder Hydrochinonmonoäther-Struktur) ausgeschlossen. o-Chinolartige Strukturen (Rk. 2 in Tab. 1), die im UV praktisch die gleichen Spektren zeigen [110], kommen ebenfalls nicht in Betracht, da in den IR-Spektren keine OH-Bande auftritt. Die Ähnlichkeit der UV-Spektren weist jedoch auf eine weitgehende Übereinstimmung wesentlicher Strukturelemente hin.

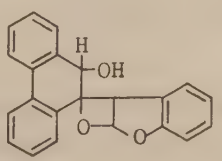
Alle in Tab.4 aufgeführten Addukte besitzen im IR eine

starke Carbonylbande zwischen 1685 und 1712/cm. Die Verbindungen 4, 5, 7, 14 und 24 zeigen außerdem eine zweite Carbonylabsorption. Diese entspricht in ihrer Lage der in Tab. 4 in Klammern gesetzten Carbonylabsorption der jeweiligen olefinischen Ausgangsverbindung. Die geringfügig veränderte Lage dieser Bande in den Additionsprodukten ist ein Beweis dafür, daß die mit der C=O-Gruppe konjugierte C=C-Doppelbindung des Pyronrings in den Addukten 4a-c und 5a-b erhalten geblieben ist.

Die Aufhebung der C=C-Doppelbindung im Furanring der Furocumarine (1a-c) bei der Addition geht aus einem Vergleich der ε-Werte bei 30 000/cm hervor: Bei den Addukten 4a-c aus den Furocumarinen 1a-c (log ε 4.0 bis 4.2) sind sie höher als bei den Addukten 5 -10 (log ε um 3.5) aber ähnlich wie bei den entsprechenden 4',5'-Dihydrofurocumarinen 44a (log ε 4.15), 44b (log ε 4.19) und 44c (log ε 4.15)+) 3.4-Dihydrofurocumarine zeigen bei dieser Wellenzahl praktisch keine Absorption [4, 23, 50]. Daraus folgt, daß die Photoaddition in der 4',5'-Stellung am Furanring stattgefunden hat.

A.3.2.2 Reduktion des Adduktes PQ/Cumaron

Aus den UV- und IR-Daten geht hervor, daß bei diesen Addukten eine der beiden Carbonylgruppen des PQ erhalten geblieben ist. Diese ließ sich mit $NaBH_4$ reduzieren. So wurde z.B. aus dem Addukt 6 der Alkohol 45 erhalten: keine C=O-Absorption, ν_{OH} = 3413/cm, erste Absorptionsbande im UV bei 36500/cm (log ε 3.91, in Dioxan)



45

+) Bei 30 000/cm in Dioxan

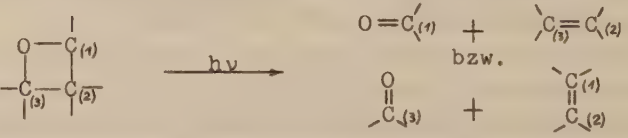
A.3.2.3 Pyrolyse und säurekatalysierte Spaltung der Ketooxetane

Aus der Literatur ist bekannt, daß Oxetane thermisch leicht zu Olefinen und Carbonylverbindungen spalten und daß diese Reaktion durch Säuren katalysiert werden kann [25, 143]. Das gleiche Verhalten zeigen auch die in Tab. 4 aufgeführten Addukte: In der Nähe ihrer Schmelzpunkte spalten sie in die Ausgangsverbindungen zurück ; das Addukt 6 zerfällt so bei 170° nahezu quantitativ in Cumaron und PQ.

Die Einwirkung verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auf Dioxanlösungen von 6 bzw. 13 führt ebenfalls zur Rückbildung der Ausgangskomponenten. Die säurekatalysierte Rückspaltung von 13 wurde spektroskopisch verfolgt. 3 ml einer $4.5 \cdot 10^{-4}$ molaren äthanolischen Lösung von 13 wurde bei 28° mit 0.05 ml 3 n äthanolischer Salzsäure+) versetzt und die Bildung des PQ durch Registrieren der Extinktionszunahme bei 24 200/cm (Maximum des PQ) verfolgt. Die Konzentrationswerte c_{PQ} wurden auf c_{13} umgerechnet und in einem logarithmischen Maßstab gegen die Zeit aufgetragen. Dabei ergab sich eine Gerade. Demnach handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf das Verschwinden von 13 mit einer Reaktionskonstanten von ca. $4 \cdot 10^{-4}$/sec.

A.3.2.4 Photolyse der Addukte

Es ist bekannt, daß Oxetane auch photochemisch zu Carbonylverbindungen und Olefinen spalten [vgl. 143].



Die Photolyse der in Tab. 4 angeführten Derivate wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Die Belichtung des Adduktes 6 führt zur Rückspaltung in die Komponenten. Das ergibt sich aus dem Extinktions-

+) Das ergibt eine $5 \cdot 10^{-2}$ n HCl Lösung

anstieg im Bereich des PQ-Maximums um 24 000/cm (Abb. 3). Auf diese Weise konnte bis zu 80 % rückgebildetes PQ nachgewiesen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Addukte 7 - 10, 13 und 14.

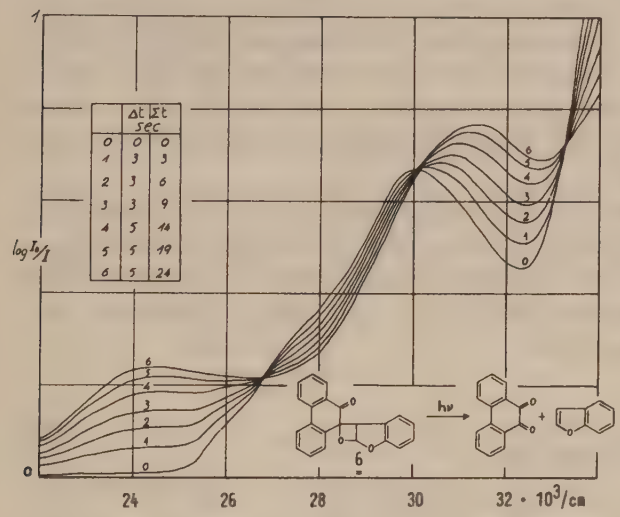


Abb. 3
Photolyse des Adduktes 6 ($2 \cdot 10^{-4}$ m in Benzol) durch Glasoptik undurchlässig oberhalb 33 000/cm

b) Bei der Photolyse des Adduktes 23 (aus PQ und 1.4-Dioxen) wurde die Spektrenschar der Abb. 4 erhalten. Man kann

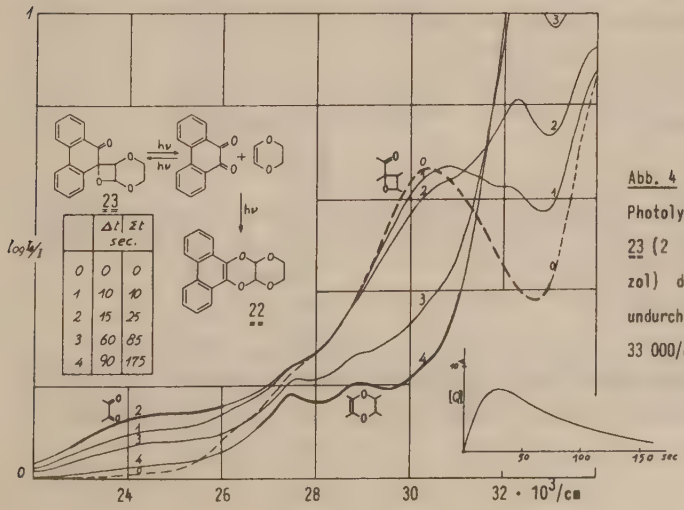


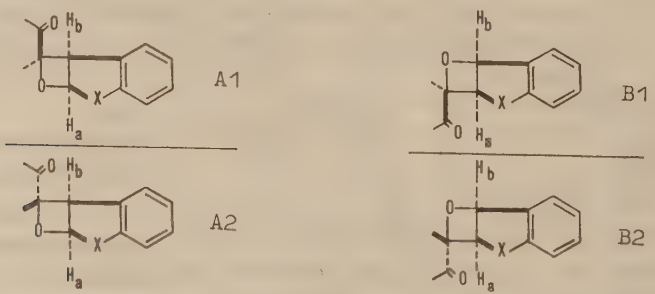
Abb. 4
Photolyse des Adduktes 23 ($2 \cdot 10^{-4}$ m in Benzol) durch Glasoptik undurchlässig oberhalb 33 000/cm

ihr entnehmen, daß die Spaltung ebenfalls zur Rückbildung von PQ führt (Extinktionsanstieg um 24 000/cm). Die Konzentration an PQ nimmt bei weiterer Belichtung infolge der Bildung des entsprechenden SCHÖNBERG-Adduktes 22 (Spektrum mit Feinstruktur, erstes Max. um 27 500/cm) wieder ab. Dies ist in Übereinstimmung mit den Befunden, daß PQ mit 1.4 Dioxen zu 22 und 23 reagiert (A.2.2.4) und daß 22 unter den angegebenen Bedingungen photostabil ist (A.3.4.1.2). Ähnlich verhält sich auch das Addukt von PQ an Vinylchlorid 29.

c) Bei dem Addukt PQ/Vinylencarbonat (24) tritt dagegen keine nachweisbare Rückbildung von PQ ein. Die Vorbande verschiebt sich von 29 700/cm nach 31 000/cm unter Erhöhung der Extinktion um den Faktor 2.5. Das Reaktionsprodukt ist nicht näher untersucht.

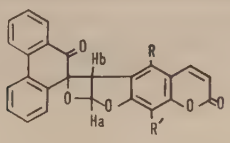
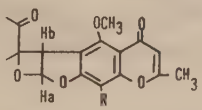
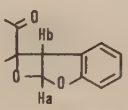
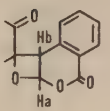
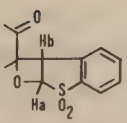
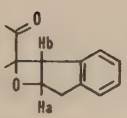
A.3.2.5 N M R - Spektren

Alle chemischen und spektroskopischen Eigenschaften beweisen die Oxetanstruktur der in Tab. 4 aufgeführten Derivate. Für die Addukte 4 - 10, 13 und 14 mit einer benzocyclischen Olefinkomponente sind jeweils zwei spiroisomere Paare A1, A2 und B1, B2 denkbar, die sich durch die Stellung des Sauerstoffs im Oxetanring zur Funktion X im benzocyclischen Olefin unterscheiden.

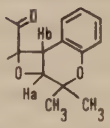
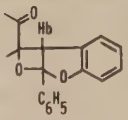
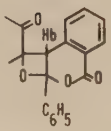
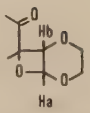
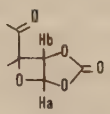
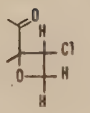
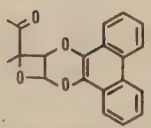


Eine Entscheidung zugunsten von A war durch Vergleich der NMR-Spektren dieser Addukte mit dem von Trimethylenoxyd möglich.

Tab. 4 UV- , IR- und N M R - Daten der Oxetanderivate aus PQ

Addition von PQ an	Addukt	ν_{max} 10^3/cm (log ε)	$\nu_{C=O}$ [a] (cm^{-1})	NMR-Daten [a] τ-Werte Ha	τ-Werte Hb	J_{ab}	Δτ Ha	Δτ Hb
								
Psoralen (1a)	4a R = R′ = H	30.8 35.4 40.6 (4.02) (4.19) (4.60)	1726 1701 (1718)					
Bergapten (1b)	4b R = OCH_3, R′ = H	32.2 35.0 40.5 (4.20) (4.16) (4.61)	1729 1703 (1726)					
Xanthotoxin (1c)	4c R = H, R′ = OCH_3	31.6 35.4 40.8 (4.15) (4.23) (4.65)	1733 1712 (1723)					
								
Visnagin (3a)	5a R = H	30.4 36.0 41.0 (3.55) (4.24) (4.80)	1663 1707 (1659)	3.20 (2.42)	5.40 (2.99)	4.0 (2.3_5)	0.78	2.41
Khellin (3b)	5b R = OCH_3	30.0 36.0 41.0 (3.60) (4.23) (4.78)	1660 1690 (1658)	3.17 (2.37)	5.39 (3.00)	3.9 (2.3)	0.80	2.39
Cumaron	6 	30.3 35.7 41.0 (3.42) (3.88) (4.50)	-- 1690	3.15 (2.49)	5.49 (3.37) [b]	4.0 (2.1_5)	0.66	2.12
Isocumarin	7 	30.4 35.6 41.0 (3.51) (3.91) (4.54)	1737 1700 (1720)	3.32 (2.73)	5.59 (3.50)	5.6 (5.5)	0.59	2.09
Thionaphthen-1,1-dioxid	8 	30.1 35.6 40.8 (3.45) (3.82) (4.49)	-- 1692	3.74 [c] 4.06 [d] (3.28)	5.13 [c] 5.01 [d] (2.75)	5.5 (6.8)	0.46 0.78	2.38 2.26
Inden	9 	30.5 35.9 40.7 (3.51) (3.98) (4.53)	-- 1692	4.13 (3.53)	5.69 (3.14) [b]	5.1 (5.8)	0.60	2.55

Tab. 4 Fortsetzung

Addition von PQ an	Addukt	ν_{max} 10^3/cm (log ε)	$\nu_{C=O}$ a) (cm^{-1})	NMR-Daten a) τ-Werte Ha	Hb	J_{ab}	Δτ Ha	Hb
2,2-Dimethylchromen-(3)	10 	30.4 35.6 41.0 (3.45) (3.92) (4.48)	-- 1697	4.86 (4.40)	5.97 (3.67)	7.3 (9.7)	0.46	2.30
2-Phenylcumaron	13 	30.4 35.6 41.1 (3.51) (3.99) (4.57)	-- 1703	--	5.41 (3.02)	--	--	2.39
3-Phenylisocumarin	14 	30.7 35.6 41.0 (3.48) (3.90) (4.58)	1735 1705 (1725)	--	5.42 (3.12)	--	--	2.30
1,4-Dioxen	23 	30.6 35.8 41.2 (3.46) (3.85) (4.44)	-- 1696	4.10 (4.12)	5.47 (4.12)	3.5	0.02	1.35
Vinylencarbonat	24 	30.4 35.4 40.6 (3.53) (3.87) (4.52)	1840 1685 (1842)	3.26 (2.80)	4.69 (2.80)	3.6_5 (1.47) e)	0.46	1.89
Vinylchlorid	29 	30.3 35.6 40.9 (3.47) (3.83) (4.48)	-- 1692	ABC-Spektrum Signale zw. 4.75 und 5.6 τ		$\lvert J_{AB}+J_{AC}+J_{BC}\rvert$ = 26.1 Hz in $(CD_3)_2CO$		
[Phenanthrodioxin-(1.4)]	31 	Überlappung von Spektren der Ketooxetan- und Dioxenderivate	-- 1696 $\nu_{C=C}$ 1646	Ein NMR-Spektrum konnte wegen Schwerlöslichkeit nicht aufgenommen werden				

Die Spektren wurden gemessen: UV in Dioxan, IR in KBr und NMR in $CDCl_3$, wenn nicht anderes angegeben.

a) Die Daten der olefinischen Ausgangskomponenten sind in Klammern aufgeführt.
b) Aus l.c. [42] in CCl_4 c) in Pentadeuteropyridin d) in Hexadeuterodimethylsulfoxid
e) Aus l.c. [96a]

Durch schwache Fernkopplung zwischen den aromatischen und den H_b-Wasserstoffatomen sind die Signale dieser Protonen (wie am Beispiel des Adduktes 10 in Abb. 5 gezeigt wird) breiter als die der H_a-Wasserstoffatome, von denen sie deshalb leicht unterschieden werden können. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, liegen die H_a-Signale unter 4.9 τ, die H_b-Signale (mit Ausnahme von 8) dagegen zwischen 5.4 und 5.9 τ.

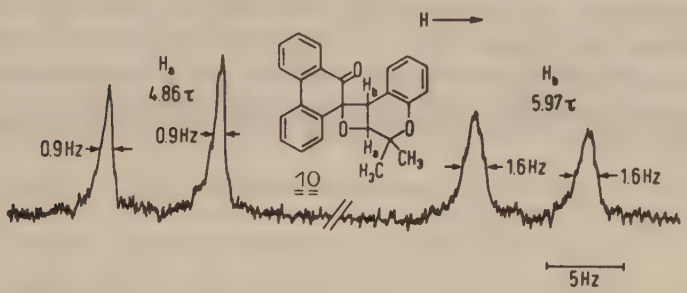


Abb. 5 N M R - Spektrum des Adduktes 10 von PQ an 2.2-Dimethylchromen-(3)

Das NMR-Spektrum des Trimethylenoxids[+)] weist die Protonensignale der α-Methylengruppe bei 5.27 τ auf. Eine Substitution der α-Stellung durch ein elektronegativeres Atom als H (z.B. C, O oder S) sollte diesen Wert erniedrigen. Da sich nun die Signale der H_b-Protonen oberhalb 5.27 τ finden, die der H_a jedoch (je nach Elektronegativität der Gruppierung X) um 0.4 - 2.1 ppm darunter, kann nur die Struktur A zutreffen; denn im Gegensatz zu B befinden sich hier die H_a-Wasserstoffatome in der α-Stellung des Oxetanringes.

Wie aus Tab. 4 (letzte Spalte) hervorgeht, weisen alle Addukte von PQ an benzocyclische Olefine, verglichen mit den Ausgangsverbindungen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung der H_a- ($\Delta\tau$: 0.4 bis 0.8ppm) und der H_b- ($\Delta\tau$: 2.0

+) High Resolution NMR-Spectra catalog, Varian Associates, 1962

bis 2.5 ppm) Signale auf. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sie der gleichen Spiroisomerenform A1 oder A2 angehören. Die vorliegenden Daten gestatten noch keine eindeutige Zuordnung.

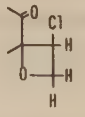
Die Lage der Protonensignale der 5-Methoxygruppen der Addukte 5a und 5b ist, verglichen mit der der Ausgangskomponenten 3a und 3b, um 1.09 bzw. 1.02 ppm nach höheren Feldern verschoben (s. Tab. 4a). Dagegen wird das Signal der 8-Methoxygruppe in 3b durch die Addition von PQ zu 5b nur um 0.16 ppm verschoben. Dies ist in Übereinstimmung mit der oben getroffenen Zuordnung der Addukte zum Strukturtyp A, in dem die 5-Stellung stärker abgeschirmt ist als die 8-Stellung.

Tab. 4a τ-Werte der Methoxywasserstoffe in 1b, c, 3a,b, 4b, c und 5a, b

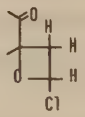
	1b	4b	1c	4c	3a	5a	3b	5b
5-Methoxyl	5.73	6.87	-	-	5.82	6.91	5.95	6.97
8-Methoxyl	-	-	5.72	5.87	-	-	5.81	5.97

Wegen der geringen Löslichkeit der Addukte 4a - 4c konnten nur die Signale der O-Methylgruppe erkannt werden. Während das Signal der 5-Methoxygruppe in 4b gegenüber 1b um 1.14 ppm verschoben ist, beträgt die Verschiebung des 8-Methoxyl in 4c gegenüber 1c nur 0.15 ppm (s. Tab. 4a). Also kann auch den Addukten 4b und 4c die Struktur A zugeordnet werden.

Dem Addukt aus PQ und Vinylchlorid kommt die Struktur 29 zu. Dies folgt aus dem NMR-Spektrum, das ein ABC-System mit den Signalen zwischen 4.75 und 5.6 τ zeigt(Abb. 6).



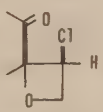
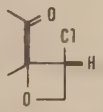
29



29a

Das Isomere 29a sollte nämlich ein ABX-Spektrum aufweisen. Die Signale der ß-Protonen des Trimethylenoxyds wären dabei um $\tau \approx 7$ zu erwarten (ähnlich wie beim Trimethylenoxyd, vgl. oben), gegenüber den Signalen des O-CH-Cl-Protons also um ca. 3 ppm verschoben.

Abb. 6 NMR-Signale der Protonen am Oxetanring in 29 (ABC - Spektrum) : Die 1. und 2. Zuordnungen auf Grund der Linienfrequenzen [10] ergeben für $|J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}|$ 26.1 Hz (ein angemessener Wert), während die dritte nur 11.9 Hz ergibt. X steht für die Kombinationslinien. Im AB - Teil ist eine Linie, deren Lage mit einem Pheil gekennzeichnet ist, zu schwach.

Für 29 ist ein Isomerenpaar  und  möglich, für 23, 24 und 31 zwei, nämlich je ein Paar für cis- bzw. trans-verknüpfte C_3O/C_4O_2 Ringe. Die vorliegenden Daten erlauben noch keine Zuordnung.

A.3.3 Struktur der Oxetane aus Benzil, 1.4-Naphthochinon bzw. Benzophenon

In den IR-Spektren der Addukte 36 und 37 liegt die Bande der erhalten gebliebenen phenylkonjugierten Carbonylgruppe des Benzilrestes bei 1690 bzw. 1680/cm, die des Naphthochinonrestes in 38 und 39 bei 1670 bzw. 1672/cm.

In den NMR-Spektren der Addukte 36 - 39 und 41 sind die Lagen der Wasserstoffatome an den α- und γ-Pyronringen und deren Kopplungskonstanten gegenüber denen der Ausgangsverbindungen nur wenig verändert (Tab. 5 und 6). Die Signale der 4′- und 5′-Wasserstoffatome am Furanring sind jedoch nach Adduktbildung zu höheren Feldern verschoben und die Kopplungskonstanten $J_{4'5'}$ sind von 2.4 Hz auf 4.2 - 4.5 Hz angewachsen. Das zeigt, daß auch hier die Addition an der Furandoppelbindung erfolgte.

Die Signale der 5′-Wasserstoffatome (H_a) der Addukte 36 - 39 und 41 liegen zwischen 2.9 und 3.5 τ ähnlich wie die der H_a in den Addukten mit PQ 5 - 7 (3.15 - 3.32 τ), so daß auch hier die Acetal-Struktur vom Typ A vorliegen muß.

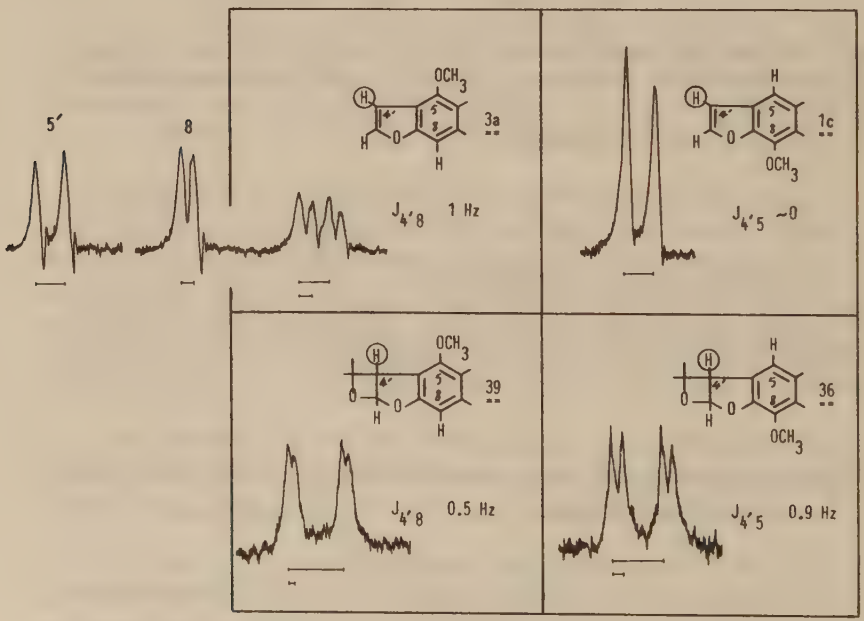
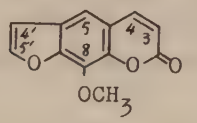


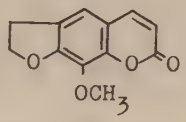
Abb. 7 N M R - Signale der 4′- Wasserstoffatome in Xanthotoxin (1c), Visnagin (3a) und deren Oxetanderivate 36 bzw. 39

Tab. 5

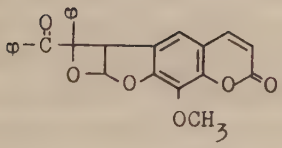
IR- und NMR-Daten der Substanzen 1c, 36, 38 und 44c



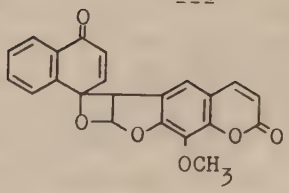
1c



44c



36



38

Verb.	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	τ-Werte						$J_{3\,4}$	$J_{4'5'}$	$J_{4'5}$
		3-H	4-H	5-H	8-OCH_3	4'-H	5'-H	(Hz)		
1c	1723	3.60	2.18	2.60	5.68	3.13	2.25	9.7	2.4	0.0
44c	1725	3.79	2.38	2.99	5.95	6.21	5.25	9.3	8.5[a]	1.1
36	1737 1690	3.93	?[c]	3.63	5.95	4.71	3.45	9.7	4.2	0.9
38[b]	1735 1670	3.67	2.38	3.10	5.79	5.45	2.91	9.6	4.4	0.8

a) Durchschnittlicher Wert der cis- und trans-Kopplungen

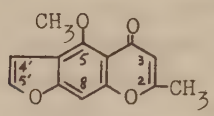
b) Die Signale der olefinischen Protonen am Chinonrest liegen bei 3.32 und 3.68 τ; J_{AB} = 10.5 Hz

Die Spektren wurden gemessen: IR in KBr und NMR in $CDCl_3$

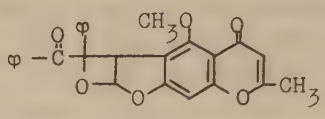
c) Die Signale fallen zusammen mit den der aromatischen Protonen

Tab. 6

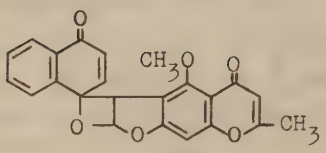
IR- und NMR-Daten der Substanzen 3a, 37, 39 und 41



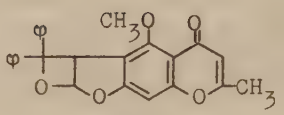
3a



37



39



41

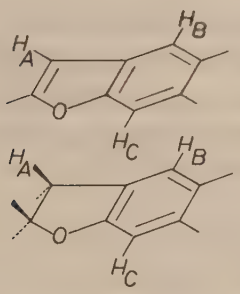
Verb.	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	τ-Werte 2-CH_3	3-H	5-OCH_3	8-H	4'-H	5'-H	J_{23}	$J_{4'5'}$ (Hz)	$J_{4'8}$
3a	1659	7.69	3.98	5.82	2.81	2.99	2.42	0.75	2.35	1.0
37	1663 1680	7.77	4.10	6.20	3.39	4.36	3.43	0.7	4.5	0.55
39[a]	1657 1672	7.66	3.94	6.28	3.19	5.23	2.96	0.75	4.5	0.5
41	1662	7.77	4.07	6.32	3.36	4.86	3.39	0.75	4.5	0.45

a) Die Signale der olefinischen Protonen am Chinonrest liegen bei 3.21 und 3.64 τ, J_{AB} = 10.5 Hz.

Die Spektren wurden gemessen: IR in KBr und NMR in $CDCl_3$

Nach Messungen von ELVIDGE und FOSTER [42] am Cumaron und Inden sowie deren methylsubstituierten Derivaten koppelt der 3-Wasserstoff mit dem aromatischen 7-Wasserstoff mit einer Kopplungskonstante J_{37} 0.7 - 1.0 Hz. Nach eigenen Messungen koppelt der 3-Wasserstoff in 2-Phenylcumaron und in Thionaphthen-1.1-dioxid mit einer Kopplungskonstanten von 0.8 Hz, sowie der 4-H von Isocumarin, 3-Phenylisocumarin, 2.2-Dimethylchromen-(3) und Cumarinen mit einer Kopplungskonstante von ca. 0.5 Hz mit einem der aromatischen Wasserstoffe.

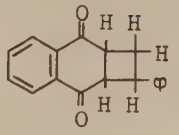
Entsprechend liegt bei 3a bereits eine Kopplung zwischen dem 4'- und dem 8-Wasserstoff von 1.0 Hz vor. Nach Addition von Benzil, 1.4-Naphthochinon oder Benzophenon zu den Oxetanen 37, 39 bzw. 41 sowie von Durochinon zum Cyclobutanderivat 74 (B.2.2.3) ist die Kopplung $J_{4'8}$ auf 0.5 Hz vermindert. 1c zeigt keine Kopplung zwischen dem 4'- und dem 5-Wasserstoff. Hydrierung des Furanringes zu 44c, C_3O-Cycloaddition von Benzil oder 1.4-Naphthochinon an 1c zu 36 bzw. 38 oder C_4-Cycloaddition von Durochinon zu 73 (B.2.2.3) führt jedoch zu dieser Kopplung von 0.8 - 1.1 Hz.



$\lvert J_{AB}\rvert$	$\lvert J_{AC}\rvert$ (in Hz)
~0	0.9 ± 0.2
1.0 ± 0.2	~0.5

Im NMR-Spektrum von 40 (Addukt 1.4-Naphthochinon/Styrol) in $CDCl_3$ fehlen die AB-Signale der Protonen am Chinonrest, die die Oxetanderivate 38 und 39 um 3.3 und 3.6 τ aufweisen. Diese Wasserstoffatome treten hier in Wechselwirkung mit den nicht aromatischen Protonen des Styrolrestes und zeigen zusammen ein kompliziertes Multiplett zwischen 5.9 und 7.4 τ. Die aromatischen Protonen am Chinonrest zeigen ein annäherndes A_2B_2-Spektrum (Signale zentriert bei ~ 1.8 und ~ 2.15 τ). Mit diesen Daten ist die Cyclobutan-

struktur von 40 bewiesen.



40

A.3.4 Spektren und Struktur der 1.4-Dioxenderivate

A.3.4.1 UV-Spektren

Nach Untersuchungen von PFUNDT [110, 133] zeigen die aus PQ hergeleiteten SCHÖNBERG-Addukte im UV-Spektrum eine charakteristische Schwingungsstruktur mit einem Schwingungsquant von $\Delta\nu$ = 1 400/cm. Solche Spektren mit einem ersten Maximum zwischen 27 100 und 27 700/cm (ε um 1 400) zeigen auch die in Tab. 7 aufgeführten Addukte.

A.3.4.1.1 Spektroskopische Verfolgung der Reaktionen: (Zur Bildung von Ketooxetanen und 1.4-Dioxenen)

Die UV-spektroskopische Verfolgung der SCHÖNBERG-Reaktionen ist von PFUNDT [110] ausführlich beschrieben. Dadurch konnte ein Überblick über den Reaktionsablauf und die Nebenprodukte gewonnen werden.

Zur Orientierung wurden auch die in dieser Arbeit beschriebenen Photoreaktionen von PQ mit ungesättigten Verbindungen in gleicher Weise verfolgt.

Besonders bemerkenswert erscheint die Reaktion mit 1.4-Dioxen. Wie in A.2.2.4 erwähnt, entstehen bei dieser Reaktion die beiden Addukte 22 und 23 nebeneinander, deren UV-Spektren in Abb. 8 dargestellt sind. Die Reaktionsspektroskopie ergab die in Abb. 8 wiedergegebene Spektrenschar. Sie zeigt drei isosbestische Punkte und die allmähliche Ausbildung einer Überlagerung der charakteristischen Spektren beider Addukttypen.

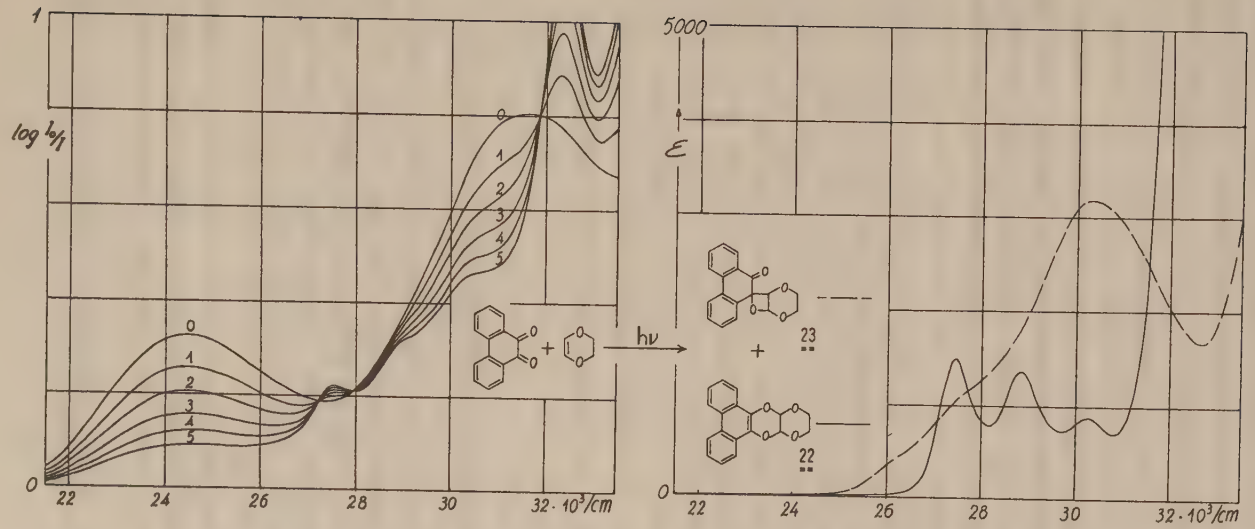


Abb. 8

Links: UV-spektroskopische Verfolgung der Belichtung einer benzolischen Lösung von PQ ($2 \cdot 10^{-4}$ m) und 1,4-Dioxen ($2 \cdot 10^{-3}$ m) durch Filterglas undurchlässig oberhalb 27 000/cm. 0: Spektrum vor der Belichtung, 1 - 5: Spektren nach je 1 Min. Belichtung.

Rechts: UV-Spektren der Addukte 22 und 23 in Benzol.

Nach KLING und SCHLÄFER [76] können auch bei Simultanreaktionen isosbestische Punkte auftreten, wenn die nebeneinander verlaufenden Reaktionen von gleicher Ordnung sind. Sie treten bei den Wellenzahlen auf, an denen die Beziehung

$$(k_1 + k_2)\ \varepsilon_A = k_1\ \varepsilon_B + k_2\ \varepsilon_C$$

erfüllt ist. ε_A ist der Extinktionskoeffizient der absorbierenden Ausgangsverbindung (hier PQ), ε_B und ε_C sind die der Reaktionsprodukte (22 und 23). k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der zu beiden Produkten führenden Simultanreaktionen.

Aus dieser Gleichung kann das Verhältnis k_1/k_2 berechnet werden, das dem Ausbeuteverhältnis von 22 zu 23 entspricht. Während der Unterschied zwischen den ε-Werten bei den isosbestischen Punkten um 27 200 und 27 950/cm so klein ist, daß kein genauer Wert für k_1/k_2 erhalten werden kann, liegen die Extinktionskoeffizienten bei 31 850/cm für 22 um 5400, für 23 um 2200 und für PQ um 4050. Daraus ergibt sich für k_1/k_2 ein Wert von 1.37. In Übereinstimmung damit wurde aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Belichtung in präparativem Maßstab das Verhältnis 22/23 zu 1.3 - 1.4 ermittelt.

A.3.4.1.2 Photostabilität der Phenanthrodioxenderivate

Die in Abschnitt A.2 beschriebenen SCHÖNBERG-Addukte wurden durch eine Glasoptik (undurchlässig oberhalb 33 000/cm) belichtet und die Veränderungen der UV-Spektren verfolgt. Dabei ergaben sich, daß die Addukte von PQ mit 2.3-Dihydrofuran 21 und mit 1.4-Dioxen 22 sowie mit Vinylverbindungen 25 - 27 und 32 (mit Ausnahme des Adduktes an Vinylchlorid 28[+]) praktisch photostabil sind. Bei den Addukten an Styrol 43 und Dimethylchromen 12 zeigt sich eine langsame Abnahme der Bande um 27 000/cm. Dagegen spalten

+) Zersetzung unter HCl-Abspaltung zu Produkten ohne charakteristische UV-Spektren.

die Addukte mit Phenylcumaron und Phenylisocumarin 15 bzw. 16 sowie die mit Furan und dessen Derivaten 18 - 20 verhältnismäßig schnell unter Bildung von PQ zurück.

Bei der Belichtung von 30 verschwindet die Schwingungsstruktur des UV-Spektrums, ohne daß das Maximum des PQ erscheint. Im präparativen Maßstab wurde mit 80 % Ausbeute eine farblose kristalline Verbindung erhalten, deren Analyse und Molgewichtsbestimmung zeigten, daß es sich um ein Isomerisierungsprodukt handelt. Das UV-Spektrum zeigt ein breites Maximum bei 36 800/cm (ε = 28 000, in Dioxan). Im IR-Spektrum fehlen OH- und C=O-Banden sowie die charakteristische C=C-Absorption der Phenanthrodioxenderivate. Diese Befunde lassen sich nur mit einer Struktur vereinbaren, in der keine Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 in den Phenanthrengerüsten vorhanden ist. Das deutet auf eine intramolekulare Verknüpfung beider π-Bindungen in den Dioxenringen von 30 zu einem Cyclobutanderivat 33. Das NMR-Spektrum des Isomerisierungsproduktes zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen ein Singlett bei 2.69 τ (in Dioxan), das den O-CH-O Protonen zuzuordnen ist.

Es ist bekannt, daß Cyclobutanderivate thermisch [161] und photochemisch (vgl. Kap.B) unter Bildung zweier π-Bindungen gespalten werden können. Die vorgeschlagene Struktur eines Cyclobutans wird durch den Befund gestützt, daß bei 330° das Ausgangsprodukt 30 zurückgebildet wird. Die Rückbildung gelingt auch photochemisch (UV-Belichtung von 33 durch Quarz). Die UV-spektroskopische Verfolgung zeigt, daß diese Reaktion einheitlich abläuft; die isosbestischen Punkte liegen an den Stellen, wo sich die Spektren äquimolarer Konzentrationen von 30 und 33 schneiden (vgl.Abb. 9).

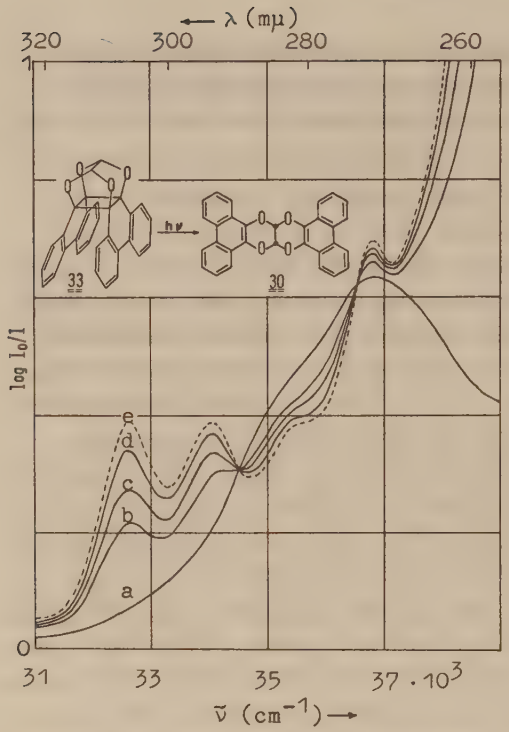


Abb. 9

Spektroskopische Verfolgung der photochemischen Rückbildung von 30 aus 33

a : 33 ($2 \cdot 10^{-5}$ m in Dioxan)

b–d : nach 10, 20 bzw. 60 sec Belichtung von a

e : 30 ($2 \cdot 10^{-5}$ m in Dioxan)

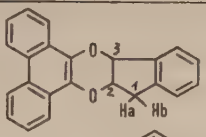
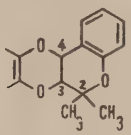
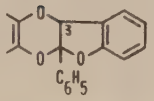
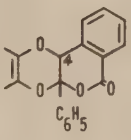
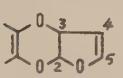
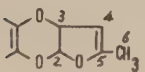
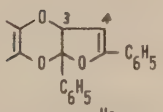
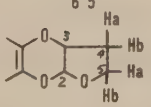
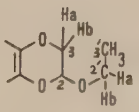
Die Belichtung des Adduktes PQ/Tetraphenyldioxin 34 führt ebenfalls zur Isomerisierung. Die Struktur der Käfigverbindung 35 (A.2.2.5) ergibt sich aus den IR- und UV-Spektren sowie aus der thermischen und photochemischen Rückbildung von 34.

Daß 33 und 35 aus 30 bzw. 34 gebildet werden, kann als Beweis dafür gelten, daß beide C_4O_2-Ringe in 30 und 34 cis verknüpft sind.

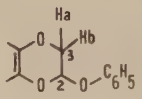
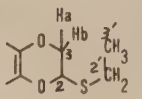
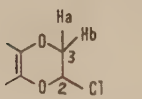
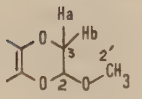
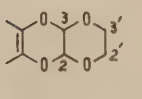
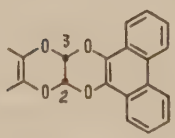
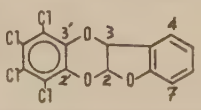
A.3.4.2 IR-Spektren

Bei den IR-Spektren der in Tab. 7 aufgeführten Addukte liegt im Bereich der C=C-Absorption eine starke Bande zwischen 1635 und 1647/cm, die der Doppelbindung im Dioxenring zuzuordnen ist. 1.4-Dioxen zeigt die C=C-Absorptionsbande bei 1652/cm und Tetraphenyl-1.4-dioxin bei 1660/cm.

Tab. 7 UV- , IR- und N M R - Daten der Phenanthrodioxenderivate

Addition von PQ an		Addukt	1. ν_{max} (10^3/cm)	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	NMR-Daten H	τ	J	Hz
Inden	11		27.10	1636	1a,b 2 3	~6.72 5.01 4.41	23	3.9
2,2-Dimethyl-chromen-(3)	12		27.18	1634	2-CH_3 3 4	8.26 8.54 5.72 4.40	34	3.4
2-Phenyl-cumaron	15		27.38	1647	3	3.78		
3-Phenyl-isocumarin	16		27.57	1640	4	3.93		
Furan	18		27.38	1640	2 3 4 5	3.62 4.30 4.85 3.55	23 34 35 45	6.7 2.3 1.3 2.9
2-Methyl-furan	19		27.30	1645	2 3 4 6	3.63 4.39 5.12 8.28	23 34 36 46	6.5 2.2 1.2 1.2
2,5-Diphenyl-furan	20		27.31	1645	3 4	4.08 4.53	34	2.5
2,3-Dihydro-furan	21		27.18	1638	2 3 4a 4b 5a 5b	4.35 5.08 ~7.70 ~7.79 5.67 5.91	23 34a 34b	3.3 ~7.3 ~7.3
Äthyl-vinyl-äther	25		27.22	1635	2 3a 3b 2'a 2'b 3'	4.57 5.63 5.71 5.99 6.22 8.78	23a 23b 3a3b 2'a2'b 2'a3' 2'b3'	2.9 1.9 11.6 9.8 7.1 7.1

Tab. 7 Fortsetzung

Addition von PQ an	Addukt		1. ν_{max} (10^3/cm)	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})	NMR-Daten H	τ	J	Hz
Phenyl-vinyl-äther	26		27.35	1640	2 3a 3b	3.97 5.42 5.59	23a 23b 3a3b	2.8 1.7 11.1
Äthyl-vinyl-sulfid	27		27.26	1630	2 3a 3b 2′ 3′	4.40 5.62 5.44 ~7.2 ~8.6	23a 23b 3a3b 2′3′	4.6 2.4 11.0 ~7.2
Vinyl-chlorid	28		27.68	1634	2 3a, 3b	3.57 ~5.52	23a + 23b	3.2
aus 28 (thermische Reaktion)	32		27.22	1633	2 3a 3b 2′	4.66 5.61 5.73 6.42	23a 23b 3a3b	2.4 1.9 11.2
1.4-Dioxen	22		27.48 (ε = 1350)	1639	2,3 2′,3′	4.53 A_2B_2-Multiplett ν_{AB}: 5.99 τ		
[Phenanthro-dioxin-(1.4)]	30		27.70 (ε = 2600)	1640	2,3	3.82		
Addukt a) Tetrachlor-o-chinon / Cumaron	42		—	—	2 3	3.66 3.98	23 34 b) 37 b)	6.1 1.1 0.5

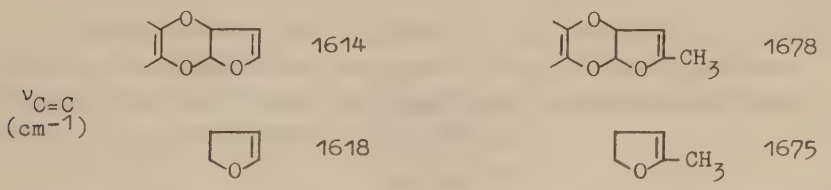
Die Spektren wurden gemessen: UV in Benzol, IR in KBr und NMR in $CDCl_3$

a) Hergestellt nach [58]

b) Die Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich mit den Daten in A.3.3

Diese Bande fehlt im IR-Spektrum des Adduktes Tetrachlor-o-chinon/Cumaron (42), was auf den aromatischen Charakter der Bindung zwischen C-2' und C-3' im Dioxenring von 42 zurückzuführen ist. Dagegen besitzt die C-9 - C-10 Bindung im Phenanthrensystem unter Berücksichtigung der fünf möglichen KEKULE-Strukturen 4/5 Doppelbindungscharakter [108].

Das Addukt PQ/Furan (18) weist außerdem eine Bande bei 1614/cm auf. Sie entspricht der C=C-Bande des 2.3-Dihydrofurans, die bei 1618/cm liegt. Die Photoaddition von PQ an 2.3-Dihydrofuran liefert 21, das sich auch bei der katalytischen Hydrierung von 18 bildet. Daraus folgt, daß PQ sich an nur eine Doppelbindung des Furans addiert. Dies geht außerdem aus dem NMR-Spektrum (A.3.4.3.2) hervor.



Im Spektrum des Adduktes PQ/2-Methylfuran (19) liegt eine starke Bande bei 1678/cm, die in ihrer Lage der C=C-Frequenz in 2-Methyl-4.5-dihydrofuran+) bei 1675/cm entspricht. PQ addiert sich also an die nicht substituierte Doppelbindung in 2-Methylfuran.

A.3.4.3 N M R - Spektren

A.3.4.3.1 Signale der aromatischen Protonen

Auf Grund der NMR-Signale der aromatischen Protonen des Phenanthrensystems lassen sich die Produkte der 1.4-Addition von PQ (u.a. die Phenanthrodioxene) von denen der 1.2-Addition (z.B. den Oxetanderivaten) unterscheiden.

+) Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research.

In allen 1.4-Additionsprodukten des PQ fixiert die Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 die drei Ringe des Phenanthrensystems in einer Ebene. Dadurch schirmen sie die Protonen am C-4 und C-5 besonders wirksam ab, so daß deren Signale stark (um 1.4 τ) nach niedrigen Feldern verschoben sind (s. Abb. 10). Ähnliche Verhältnisse liegen beim Phenenthren selbst vor [11, 68, 114].

Bei fehlender Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 bilden die Ebenen der aromatischen Ringe dagegen untereinander einen Winkel von ca. 20°. Die Protonen am C-4 und C-5 werden daher nicht so stark abgeschirmt. Die chemische Verschiebung dieser Protonen unterscheidet sich somit nur wenig von denen der übrigen aromatischen Protonen (vgl. Spektrum des Adduktes 23 in Abb. 10).

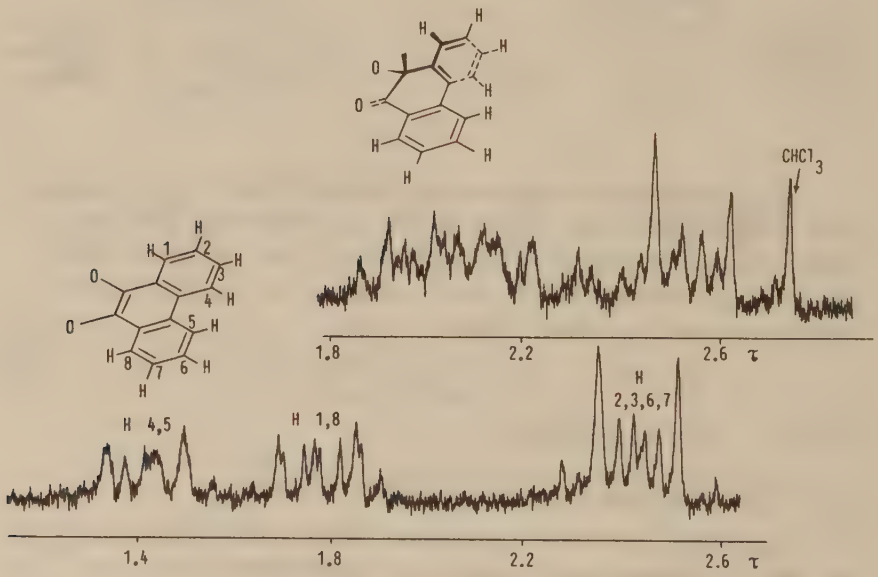
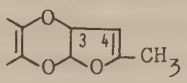


Abb. 10 N M R - Signale der aromatischen Protonen von 22 (unten) und 23 (oben). Messungen in $CDCl_3$

A.3.4.3.2 Spektren der Addukte von PQ mit Furanen

Die NMR-Daten der Verbindungen 18 - 20 (Tab. 7) beweisen die angegebenen Strukturen und schließen für diese Derivate eine 1.4-Addition des Furans an das PQ aus.

Das NMR-Spektrum von 19 zeigt, daß die Methylprotonen mit zwei anderen Protonen mit je 1.2 Hz koppeln. Solche Kopplungen sind zu erwarten, wenn die Methylgruppe an der Doppelbindung liegt. Denn dann müssen Allyl- und Homoallyl-Kopplungen der Methylprotonen mit den Protonen am C-4 bzw. C-3 auftreten.



19

Vergleichbare Werte werden in der Literatur für solche Kopplungskonstanten angegeben [vgl. 153]. PQ hat sich also an die nicht substituierte Doppelbindung des 2-Methylfurans zu 19 photoaddiert.

A.3.4.3.3 Konformationen der Substituenten am Dioxenring

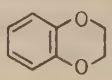
Aus den NMR-Spektren der Dioxenderivate aus PQ und Vinylverbindungen können die Konformationen der Substituenten am Dioxenring ermittelt werden.

Grundsätzlich können einfach ungesättigte Sechsringe in der Halbsessel- oder der Halbbootform vorliegen. Die Interpretation der chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen ergab jedoch, daß die Halbsesselform in den meisten bisher untersuchten Fällen vorherrscht [40]. Speziell für 1.4-Dioxenderivate haben CHEN und Le FÈVRE [27] kürzlich aufgrund von Dipolmomentmessungen gezeigt, daß der Dioxenring im 2.3-Diphenyl-1.4-dioxen überwiegend in der Halbsesselform vorliegt und daß bei Zimmertemperatur die beiden Halbsesselkonformeren miteinander im Gleichgewicht stehen. Letzteres soll auch für das 2-Methoxycarbonyl-benzo-1.4-dioxen gelten [73]. Wie wei-

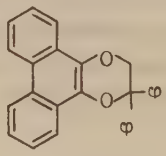
ter unten beschrieben, konnte für einige Derivate des Phenanthrodioxens ebenfalls die Halbsesselform eindeutig sichergestellt werden.

Zunächst wurden 1.4-Dioxen [157], Benzo-1.4-dioxen [49] und das Phenanthro-1.4-dioxenderivat (46) [140] untersucht, in denen beide Halbsesselkonformeren energetisch äquivalent sind. Die NMR-Signale der Methylenprotonen erscheinen bei 37° in $CDCl_3$ (von 1.4-Dioxen auch noch bei -40°) als scharfe Singuletts (bei 5.99, 5.93 bzw. 5.24 τ). Da die Abschirmung der axial (a) und der äquatorial (e) stehenden Protonen verschieden stark sein dürfte +), kann man hieraus auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Halbsesselkonformeren schließen, wobei die beobachteten Signale einem durchschnittlichen Wert der chemischen Verschiebung für die axialen und die äquatorialen Protonen entsprechen.

1.4-Dioxen



Benzo-1.4-dioxen



46

Bei Dioxenderivaten, deren Halbsesselkonformere energetisch nicht äquivalent sind, kann aus der Größe der Kopplungskonstanten ermittelt werden, welches der beiden Konformeren überwiegt. Die vicinalen Kopplungen sind außer von den C-C-Bindungslängen noch von einer Anzahl weiterer Faktoren abhängig [72]. Karplus [71] hat ihre Abhängigkeit von dem Winkel Φ zwischen den Ebenen H-C-C′ und C-C′-H theoretisch abgeleitet. Sie nehmen ferner mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten ab [3, 10, 91, 125, 126, 156, 162, 166, 167] und sind außerdem von deren sterischer Anordnung abhängig [20]. Darüber hinaus sollen noch andersartige, bisher unbekannte Faktoren von Einfluß sein [1, 149].

+) NMR-Messungen bei -90° zeigten, daß die axialen und äquatorialen Protonen des Cyclohexans um etwa 27 Hz verschieden abgeschirmt sind [66, 99].

In gesättigten Sechsringen beträgt der Winkel φ bei 1.2-diaxialen Protonen 180°, bei 1.2-diäquatorialen und bei axial-äquatorial orientierten Protonen dagegen 60°. Wie Abb. 11 zeigt, gilt dieses auch für die Protonen an den C-Atomen 2 und 3 des ungesättigten 1.4-Dioxenringes.

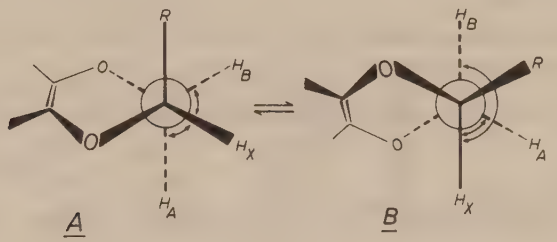


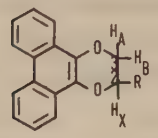
Abb. 11
Halbsesselkonformere des 1.4-Dioxens

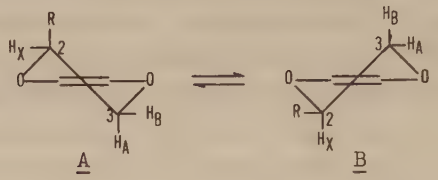
Die beobachteten Werte für die Kopplungen solcher Protonen stimmen mehr oder weniger mit den von der Karplusschen Theorie geforderten überein. J_{aa} wird um etwa 11 Hz, J_{ae} und J_{ee} um etwa 3 Hz gefunden [61, 156]. Liegt ein Gleichgewicht vor, in dem sich beide Konformeren schnell genug ineinander umwandeln, so nehmen die beobachteten Kopplungskonstanten einen durchschnittlichen Wert aus den entsprechenden Kopplungen in den beiden reinen Konformeren an.

Bei den monosubstituierten Phenenthrodioxenen (Tab. 8), die bei der Photoaddition von PQ an Vinylverbindungen gebildet werden, zeigen die Protonen am Dioxenring ABX-Spektren, die nach BERNSTEIN et al [14] bzw. ABRAHAM und BERNSTEIN [2] analysiert wurden. Es ergab sich folgendes Bild (s. Tab.8).

Das Spektrum von 43 ist zwischen 20° und 75° von der Temperatur nur sehr wenig abhängig. Die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} betragen (in C_6D_6) 2.2 bzw. 8.5 Hz. Der Wert von 8.5 Hz entspricht einer aa-Kopplung. Eine solche ist nur bei der Form B zu erwarten. Der Wert von 2.2 Hz entspricht demnach einer ae-Kopplung. Ähnliche Kopplungskonstanten findet man bei 47. Der Phenyl- bzw.

Tab. 8: NMR-Daten der monosubstituierten Phenanthrodioxene (in C_6D_6)





A ⇌ B

R	Verb. Nr.	Temp. °C	$\lvert J_{AX}\rvert$ a)	$\lvert J_{BX}\rvert$ b)	$\lvert J_{AB}\rvert$	$\Delta\nu_{AB}$ d)	α c)
C_6H_5	43	20	2.2_5	8.5_5	10.8	+18.0	~0
		75	2.2_5	8.4_5	10.9	+17.8	
		37 e)	2.4	8.4	11.2	+25.9	
α-$C_{10}H_7$	47	37 e)	2.3	8.6	11.4	+32.0	~0
SC_2H_5	27	10	2.2	4.6	10.7	+ 4.8	~0.6
		75	2.4	5.3	10.9	+ 8.4	
OC_2H_5	25	10	1.6_5	2.8	10.6	-12.0	~0.7_5
		75	1.8	3.4	10.7	- 6.0	
OC_6H_5	26	10	1.6_5	2.6_5	10.8	-19.8	~0.8
		37	1.7	2.9	10.9	-17.3	
		75	1.8	3.2	11.0	-13.9_5	
OCH_3	32	10	1.7	2.6	10.9	-13.8	~0.8
		78	1.9_5	3.2_5	11.0	- 7.9	
Cl	28	20	1.5	1.6	11.4	-12.8	0.9-1.0
		37	1.5_5	1.6_5	11.4	-11.7	
		75	1.5_5	1.8	11.4	-10.5	

a) $J_{AX} = \alpha(J_{e2a3}) + (1-\alpha)(J_{a2e3})$ b) $J_{BX} = \alpha(J_{e2e3}) + (1-\alpha)(J_{a2a3})$

c) α ist der Anteil an Konformerem A, berechnet aus obiger Gleichung für J_{BX}. Die Werte für J_{aa} und J_{ee} wurden aus den eigenen Messungen und anhand von Vergleichsmaterial aus der Literatur abgeschätzt.

d) $\Delta\nu_{AB}$ hat positives Vorzeichen, wenn das Signal von H_A bei niedrigerer Feldstärke liegt als das von H_B.

e) in $CDCl_3$

Naphthylsubstituent ist also überwiegend äquatorial orientiert.

Da die Elektronegativitäten von Schwefel und Kohlenstoff sich nur wenig voneinander unterscheiden [26, 60], kann angenommen werden, daß J_{aa} bei 27 - ähnlich wie bei 43 und 47 - um 8 Hz liegt.+)

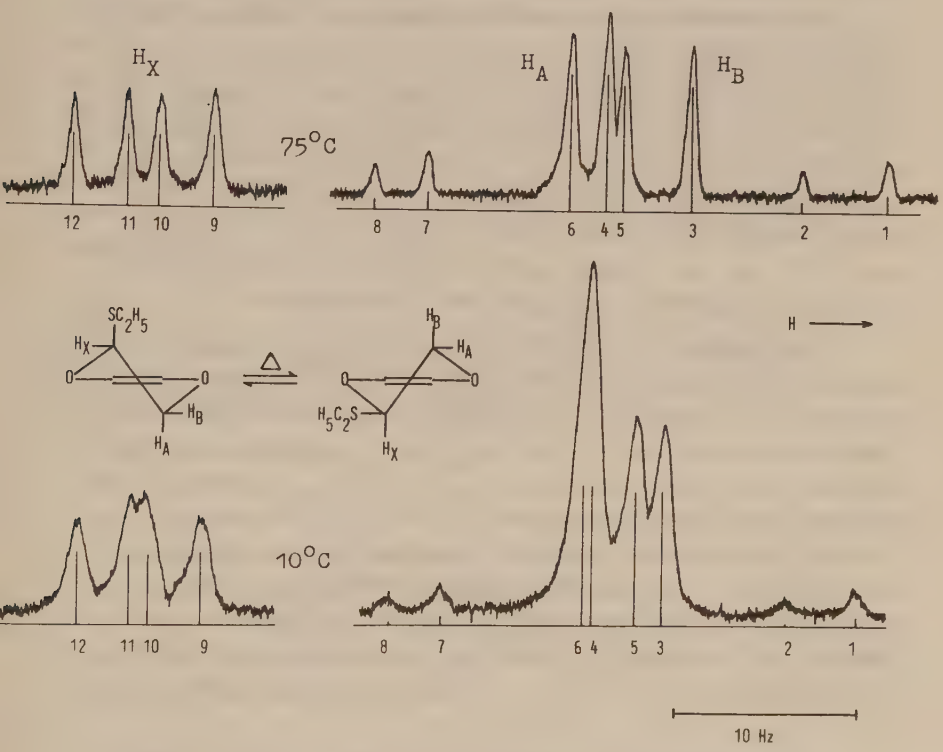


Abb. 12 N M R - Signale des ABX - Systems der Protonen am Dioxenring von 27 bei 10° und 75° in C_6D_6, sowie mit den Daten aus Tab. 8 berechnete Werte

+) In einer Reihe von substituierten Äthanen wurden nahezu gleiche vicinale Kopplungskonstanten bei den Systemen CH_3-CH_2-C- und CH_3-CH_2-S- gefunden [3].

Für J_{ee} ist ein Wert von ca. 2 Hz zu erwarten. Die Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} betragen bei 10° 2.2 Hz bzw. 4.6 Hz. Daraus folgt, daß ein Gleichgewicht mit vergleichbarer Beteiligung der Konformeren A und B vorliegt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 75° nimmt J_{BX} um 0.7 Hz zu, was auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes um etwas mehr als 10 % zugunsten von B schließen läßt.

Die Auswertung der bei 10° gemessenen Spektren von 32, 25 und 26 ergibt für die vicinale Kopplungskonstante J_{AX} 1.6 -1.7 Hz und für J_{BX} 2.6 - 2.8 Hz. Sie entsprechen ae- bzw. ee ⇌ aa-Kopplung (wobei ee überwiegt) und zeigen damit, daß das Konformere A - d.h. die axiale Orientierung der Substituenten - vorherrscht. Die Spektren sind ebenfalls temperaturabhängig: beim Übergang auf 75° nimmt J_{BX} um 0.6 Hz zu, was einer Verschiebung des Gleichgewichtes A ⇌ B um etwa 10 % zugunsten von B entspricht.

Die Zunahme von J_{AX} in 25 - 27 und 32 um ca. 0.2 Hz infolge der Temperaturerhöhung kann - falls dieser Unterschied nicht durch die Ungenauigkeit des verwendeten Analysenverfahrens [2, 14] für $\Delta\nu_{AB} \approx J_{AB}$ vorgetäuscht wird - auf den Unterschied zwischen J_{e2a3} und J_{a2e3} zurückgeführt werden. Nach Beobachtungen von BOOTH [20] ist nämlich der Einfluß elektronegativer Substituenten auf die Kopplung am stärksten, wenn der Substituent trans und in der gleichen Ebene mit dem betreffenden Proton angeordnet ist. Demnach ist zu erwarten, daß die ae-Kopplungskonstante in der Konformation A kleiner ist als die in der Konformation B.

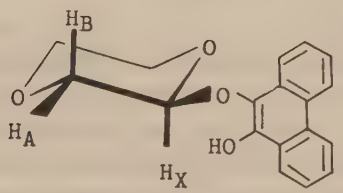
In 28 betragen J_{AX} und J_{BX} bei 20° 1.5 bzw. 1.6 Hz. Diese Verbindung liegt also ganz überwiegend in der Konformation A - mit axialer Orientierung des Chloratoms - vor. Bei Erhöhung der Temperatur auf 75° nimmt J_{AX} um ca. 0.2 Hz zu. Der Anteil des Konformeren B wächst demnach nur um etwa 3 %.

Daß beide vicinalen Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} in den Verbindungen 25, 26, 28 und 32 zwischen 1.5 und 2.8 Hz

liegen, kann als Beweis dafür gelten, daß der Dioxenring tatsächlich in der Halbsesselform vorliegt; bei einer Halbbootform müßte J_{AX} nämlich - aufgrund der Karplus-Gleichung [71] ($\Phi = 0^{\circ}$ bzw. 120°) und unter Berücksichtigung des Substituenteneinflusses - etwa um den Faktor 3-4 größer sein als J_{BX}.

Analoge bevorzugte Orientierungen der betreffenden Substituenten wurden für 1.4-Dioxanderivate von ALTONA [5] sowie von EVANS und LORD [44] und für 1.3-Dioxanderivate von SAMITOV und AMINOVA [124] beschrieben. Zur Ergänzung dieser Befunde habe ich das NMR-Spektrum der Verbindung $\underline{\underline{48}}$ +) untersucht. Es zeigt zwischen 0° und 55° fast keine Veränderung. Das deutet darauf hin, daß in diesem Temperaturintervall praktisch nur eines der beiden Konformeren vorliegt. Die Analyse des Spektrums ergibt:

$|J_{AX}| = 2.3$ Hz; $|J_{BX}| = 6.7$ Hz; $|J_{AB}| = 11.8$ Hz; $\Delta\nu_{AB} = 18.8$ Hz. Demnach liegt hier der Substituent $-O-C_{14}H_9O$ äquatorial vor++). Diese Orientierung ist jedoch im Hinblick auf die Raumerfüllung des Phenanthrenrestes zu erwarten.



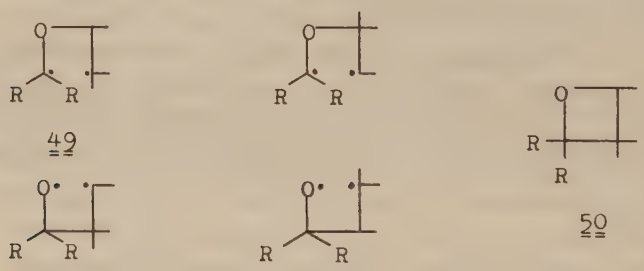
$\underline{\underline{48}}$

+) Diese Verbindung wurde von RUBIN [120] sowie von HARTMANN [56] beschrieben.

++) Aus dem C^{13}-H Spektrum von Dioxan wurden die Kopplungskonstanten J_{aa} und J_{ee} zu 9.4 bzw. 2.7 Hz ermittelt [30]. Nach anderen Angaben [149] sollen sie 10.2 bzw. 2.8 Hz betragen. Die für $\underline{\underline{48}}$ gefundenen Werte sind infolge der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs erwartungsgemäß kleiner.

A.4 Diskussion

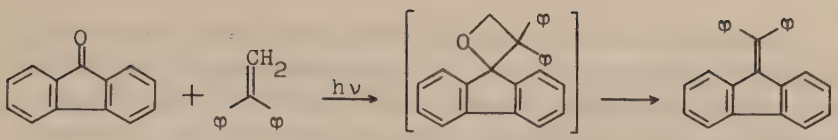
Für die photochemische Bildung von Oxetanen aus Monocarbonylverbindungen und Olefinen schlugen BÜCHI und Mitarbeiter [25] einen zweistufigen Mechanismus vor. Die Addition der angeregten Carbonylkomponente an das Olefin soll erst zu einem Adduktbiradikal führen, das dann zum Oxetan terminiert. Dabei werden diejenigen Produkte bevorzugt gebildet, denen ein Zwischenprodukt mit maximaler Radikalstabilisierung zugrunde liegt [7, 25, 170]. So ist z.B. bei der Addition von Aldehyden oder Ketonen an trisubstituierte Olefine das Biradikal 49 - wegen der Hyperkonjugation - von den vier möglichen Zwischenprodukten das stabilste. Von diesem lassen sich auch die tatsächlich isolierten Oxetane (50) ableiten.



49 50

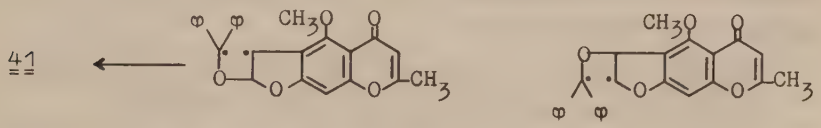
In ähnlicher Weise werden bei der Addition von Benzophenon bzw. Fluorenon an 1.1-Diphenyläthylen die Oxetane 51 bzw. 53 gebildet [81a]. Bei der zuletzt genannten Reaktion wurde das Spaltprodukt 54 isoliert, das aber nur aus 53 entstanden sein kann. Die Zwischenprodukte zu diesen Oxetanen würden die höchste Resonanzstabilisierung besitzen und trotz ungünstiger sterischer Anordnung der Substituenten zu den Endprodukten führen.

51 52



53 54

Die Photoaddition von Benzophenon an Visnagin führt zum Oxetan 41 (A.3.3), das sich ebenfalls aus dem stabileren 1.4-Biradikal 55 ableiten läßt.

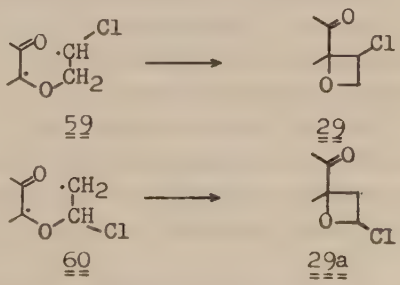


41 55 56

Unter diesem Gesichtspunkt wären auch die in dieser Arbeit isolierten Oxetanderivate aus PQ bzw. Benzil und benzocyclischen Olefinen mit der allgemeinen Formel 57 zu erwarten, da beide Radikalstellen im Zwischenprodukt 58 benzylständig und dadurch besonders resonanzstabilisiert sind. Das gleiche gilt für die Addukte 38 und 39 mit 1.4-Naphthochinon.

58 57

Auch die Bildung des Oxetans 29 bei der Addition von PQ an Vinylchlorid wäre unter diesem Aspekt zu erklären, da das zu dieser Verbindung führende Zwischenprodukt (59) mit der Radikalstelle am sekundären Kohlenstoff stabiler sein soll als das zu 29a führende (Radikal am primären Kohlenstoff).



59 29

60 29a

Obwohl die zur Bildung von Ketooxetan- und 1.4-Dioxenderivaten führende 1.2- bzw. 1.4-Cycloadditionen nach gleicher Reaktionsordnung ablaufen (A.3.4.1.1), ist jedoch noch ungewiß, ob beide Reaktionen über ein gemeinsames Zwischenprodukt ablaufen. Die SCHÖNBERG-Reaktion ist bisher hinsichtlich des ein- oder mehr-stufigen Mechanismus noch nicht untersucht.

Das vorliegende Material läßt nur einige Schlußfolgerungen über die Bestimmung des Reaktionsablaufs durch die olefinischen Komponenten zu:

Oxetane werden bevorzugt bei der Addition an cyclische (insbesondere benzocyclische) Olefine gebildet.

Durch Substitution der Doppelbindung mit Heteroatomen wie Sauerstoff wird die Bildung von Ketooxetanen begünstigt.

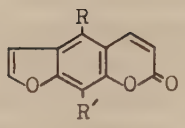
Der Anteil des Umsatzes zu Dioxenen wird durch Phenylsubstituenten an der C=C-Bindung erhöht.

B. PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN ZUR BILDUNG VON CYCLOBUTANDERIVATEN

B.1 Einführung

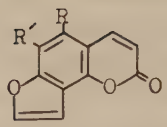
Die Cyclobutadimerisation von α,ß-ungesättigten Carbonylverbindungen sowie von phenylsubstituierten Olefinen ist eine der ältesten und bestuntersuchten Reaktionen der Photochemie [vgl. 95, 137, 160 und dort zitierte Arbeiten]. Schon im Jahre 1902 zeigten Untersuchungen von CIAMICIAN und SILBER [28], daß z.B. Cumarin in Äthanol unter Einwirkung der Sonnenstrahlung dimerisiert (Näheres siehe Kap.C). Dieser Reaktionstyp läßt sich auch auf andere Cumarinderivate anwenden [9, 138].

Über die Photodimerisation einiger Furocumarine berichteten 1934 WESSELY und DINJASKI [163]. Sie fanden, daß Pimpinellin (2d) - im Gegensatz zu dem linear gebauten Isopimpinellin (1d) - im festen Zustand ein Photodimeres bildet. Ein anderes Dimeres von Pimpinellin erhielten die Autoren bei der Belichtung in Essigesterlösung. Später haben WESSELY und KOLTAN [164] die Photodimerisation von verschiedenen Isomeren der linear und angular gebauten Furocumarine 1 bzw. 2 im festen Zustand weiter untersucht und stellten fest, daß sich von dem Isomerenpaar Bergapten (1b) und Isobergapten (2b) nur die angular gebaute Verbindung (2b) dimerisieren läßt. Sie fanden ferner, daß die Photodimerisation der Furocumarine nicht nur auf Derivate von 2 beschränkt ist. So erhielten sie Photodimere sowohl von Angelicin (2a) als auch von dessen Isomerem, dem Psoralen (1a).



1

a	Psoralen	$R = R' = H$
b	Bergapten	$R = OCH_3$, $R' = H$
d	Isopimpinellin	$R = R' = OCH_3$



2

a	Angelicin
b	Isobergapten
d	Pimpinellin

Die Dimerisierung von Bergapten (1b) gelang später RODIGHIERO und CAPPELINA [119], indem sie die Substanz vor der Belichtung in Aceton lösten und dann das Lösungsmittel eindampften.

Daß die Dimerisation an die Pyrondoppelbindung unter Bildung eines Cyclobutanderivates stattfindet, ergibt sich aus dem oxidativen Abbau [163] bzw. der thermischen Rückbildung der Monomeren [138, 164] sowie aus den UV-Spektren [9, 119, 164]. Über die sterische Anordnung (syn oder anti, Kopf-Kopf oder Kopf-Schwanz) ist jedoch nichts bekannt.

Nach Untersuchungen im Arbeitskreis von G.O. SCHENCK [130] konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Cyclobutanen nicht nur auf die Homo-dimerisation beschränkt ist, sondern auch durch Addition zweier verschiedener olefinischer Komponenten (Co-dimerisation) möglich ist. Weitere Untersuchungen von G.O. SCHENCK und Mitarbeitern [135] zeigten, daß viele der zur Cyclobutanbildung führenden Reaktionen photosensibilisiert verlaufen. So konnten z.B. verschiedene Olefine in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator an Cumarin photoaddiert werden [130, 135].

Die Photoaddition ungesättigter Verbindungen an Furocumarine kann prinzipiell an der Pyrondoppelbindung (analog zur Dimerisation) oder an der Furandoppelbindung (wie bei der 1.2-Dicarbonylverbindungen, Kap. A) stattfinden. Zur Nachprüfung dieser beiden Möglichkeiten wurde die Reaktion mit verschiedenartigen ungesättigten Verbindungen untersucht.

B.2 Präparative Befunde

B.2.1 Dimerisation und Polymerisation

B.2.1.1 Belichtungen im Festzustand: Polymerisation von Visnagin

Die Dimerisierung von Xanthotoxin (1c) durch Belichtung einer aus Äthanol umkristallisierten Probe gelang nicht. Auch in erstarrtem 0.1 molaren Lösungen von 1c in Dioxan oder Eisessig findet keine Dimerisation statt. In beiden Fällen wurde die Ausgangsverbindung (1c) unverändert zurückgewonnen.

Die Photoreaktivität der Furochromone Visnagin (3a) und Khellin (3b) im festen Zustand wurde durch Belichtung einer wässrigen Suspension geprüft. Dabei ergab sich, daß aus Aceton umkristallisiertes und fein gepulvertes Visnagin ein Photopolymeres 61 bildet, dessen Struktur wegen seiner Schwerlöslichkeit noch nicht aufgeklärt ist. Dagegen wurde Khellin, das vorher aus Äthanol umkristallisiert worden war, nach Belichtung unter gleichen Bedingungen quantitativ zurückgewonnen.

B.2.1.2 Belichtung in Lösung: Dimerisation von Xanthotoxin

Wie in Abschnitt B.1 erwähnt, wurde die Photodimerisation der Furocumarine hauptsächlich im festen Zustand untersucht. Am Beispiel des Xanthotoxins (1c), von dem bisher kein Dimeres bekannt war, sollte die Dimerisation auch in Lösung untersucht werden.

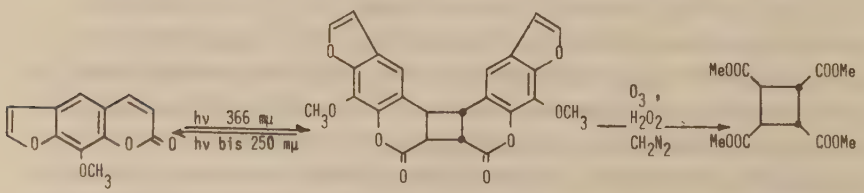
Belichtet man eine Dioxanlösung von 1c, so schieden sich nach etwa eintägiger Bestrahlung farblose Kristalle eines Dimeren (62) vom Schmp. 300 - 303° ab. Das gleiche Dimere bildet sich auch in Benzol, jedoch in einer viel langsameren Reaktion. Sie kann durch Benzophenon als Photosensibilisator unter Bildung des gleichen Dimeren 62 beschleunigt werden. Ein Additionsprodukt von Benzophenon an

Xanthotoxin mit Oxetanstruktur - wie bei den strukturähnlichen Verbindungen Visnagin (3a) oder Benzofuran (Kap. A) - konnte bisher nicht isoliert werden.

Im Einklang mit der Cyclobutanstruktur spaltet das Dimere 62 photochemisch (UV-Bestrahlung durch Quarz) zum Monomeren 1c zurück. Dies ergibt sich aus der spektroskopischen Verfolgung der Reaktion.

Die hypsochrome Verschiebung des UV-Maximums von 62 gegenüber dem Monomeren weist darauf hin, daß die Konjugation im Pyronring aufgehoben ist. Die 3.4-Dihydrofurocumarine zeigen nämlich unter 33 000/cm praktisch keine Absorption. Dagegen führt die Aufhebung der Doppelbindung im Furanring - durch Addition oder Hydrierung - zu einer bathochromen Verschiebung der betreffenden Bande (A.3.2.1).

Daß die Dimerisation an der Pyrondoppelbindung stattgefunden hat, geht auch aus dem NMR-Spektrum einer Lösung von 62 in NaOD/D_2O hervor. Das Spektrum zeigt Signale der Protonen am Furanring im Bereich um 7 τ als ein AB-System ($J \sim 2$ Hz), ähnlich wie bei der Ausgangsverbindung (1c) ($J_{4'5'} = 2.4$ Hz). Dagegen zeigen die Protonen am C-3 und C-4 ein A_2X_2-Spektrum, woraus die Größe von N ($J + J'$) zu 8.7 Hz zu ermitteln war. Demnach (vgl. C.3) handelt es sich bei 62 um ein Kopf-Kopf-C_4-Cyclodimeres. Das NMR-Spektrum ist dem des entsprechenden Salzes des anti-Kopf-Kopf dimeren Cumarins (78) sehr ähnlich (Abb.18). Damit dürfte diese Struktur auch dem Dimeren 62 zuzuordnen sein. Die anti-Struktur des Dimeren wird dadurch sichergestellt, daß der Ozon-abbau von 62 und anschließender Veresterung den bekannten [35] Cyclobutan-cis-trans-cis-tetracarbonsäuremethylester 63 liefert.



1c 62 63

B.2.2 Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen

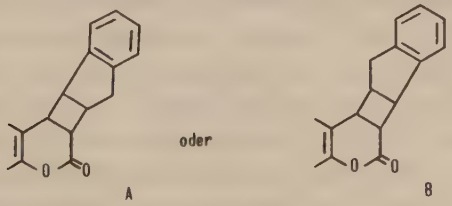
B.2.2.1 C_4-Cycloaddition an die Pyrondoppelbindung der Cumarine

Unter der Einwirkung von Photosensibilisatoren läßt sich Inden an sich selbst bzw. an andere ungesättigte Verbindungen unter Bildung von Cyclobutanderivaten addieren [97]. Diese Photoreaktivität des Indens ließ es als Modellsubstanz für Cycloadditionen geeignet erscheinen. Daher untersuchte ich zunächst die Photoreaktionen verschiedener Cumarinderivate mit Inden. Die Belichtungen wurden jedoch ohne Zusatz von Sensibilisatoren durchgeführt.

Die Reaktionen mit den Furocumarinen Psoralen (1a), Bergapten (1b), Xanthotoxin (1c) und Imperatorin (1e) lieferten als Hauptprodukt die entsprechenden 1:1-Addukte (64 - 67). Eine nähere Untersuchung der Reaktion mit 1c zeigte außerdem, daß neben dem 1:1-Addukt auch kleine Mengen des Cyclobutadiindens sowie des dimeren Xanthotoxins (62) entstehen.

Dagegen konnte aus der Reaktion von Xanthotoxol (8-Hydroxypsoralen) und Inden kein Additionsprodukt isoliert werden: die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurückerhalten.

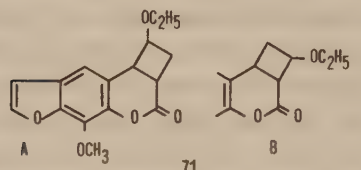
Mit 4'.5'-Dihydroxanthotoxin (44c), Marmesin und 5.6-Benzocumarin bildeten sich zwar die entsprechenden 1:1-Addukte (68 - 70). Zugleich finden aber offenbar noch weitere Reaktionen statt, denn das Reaktionsgemisch ist schließlich orange-rot gefärbt.



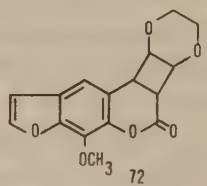
A B

64 - 70

In entsprechender Weise wie die Reaktion von Xanthotoxin (1c) mit Inden, führt die Belichtung mit Äthylvinyläther oder 1.4-Dioxen zu den 1:1-Addukten 71 bzw. 72, wobei auch eine kleine Menge des Dimeren 62 gebildet wird.



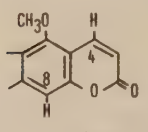
71



72

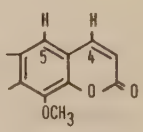
Die Addition an die Pyrondoppelbindung ergibt sich - wie beim Dimeren 62 - aus der kurzwelligen Verschiebung der UV-Absorption gegenüber 1c. Außerdem unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale und die Kopplungskonstanten der Protonen am Furanring von 64 - 67, 71 und 72 nur wenig von denen der Ausgangsverbindungen. Dagegen verschieben sich die Signale der Protonen am C-3 und C-4 nach höheren Feldstärken (um 6 τ) und zeigen zusammen mit den Protonen des olefinischen Restes komplizierte Multipletts, so daß bisher keine Zuordnung der Strukturen A bzw. B getroffen werden konnte.

Bei den Cumarinderivaten ist eine Kopplung von etwa 0.5 Hz zwischen den Protonen an C-4 und C-8 zu beobachten. Dagegen fehlt eine solche Fernkopplung zwischen den Protonen am C-4 und C-5. Aufhebung der Pyrondoppelbindung durch C_4-Cycloaddition führt jedoch zu einer Kopplung J_{45} von etwa 0.8 Hz. Das ergibt sich aus dem Signal des Protons an C-5 des Adduktes 72, das als Dublett auftritt. Diese Ergebnisse stehen in Analogie zu entsprechenden Befunden bei Benzofuranderivaten (s. Abschnitt A.3.3).



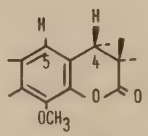
1b

J_{48} ~0.5



1c

J_{45} ~0



72

J_{45} ~0.8 Hz

B.2.2.2 Die Furochromone als Photosensibilisatoren für die C_4-Cyclodimerisation

Im Gegensatz zu den Cumarinen erwiesen sich die Furochromone 3a und 3b - wie andere Carbonylverbindungen, z.B. Benzophenon [97] - als Photosensibilisatoren für die C_4-Cyclodimerisation von Inden. Dabei werden ca. 80% des eingesetzten Chromons unverändert zurückerhalten.

Das gleiche Cyclobutadimere erhielt ich auch bei der direkten Anregung des Indens in Dioxan.

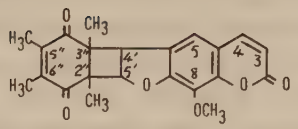
B.2.2.3 C_4-Cycloaddition an die Furandoppelbindung der Furocumarine und Furochromone

Die Photoaddition von p-Chinonen an ungesättigte Verbindungen kann an eine Carbonylgruppe unter Oxetanbildung [24] oder an eine C=C-Bindung des Chinons unter Cyclobutanbildung erfolgen [109]. In Kap. A wurde bereits gezeigt, daß mit 1.4-Naphthochinon beide Reaktionsweisen möglich sind. Die Photoreaktion von Durochinon liefert dagegen mit allen bisher untersuchten ungesättigten Verbindungen - darunter Cumaron - die entsprechenden 1:1- bzw. 1:2- C_4-cycloaddukte [131].

Die Umsetzung von Durochinon mit 1c oder 3a ergab - ebenfalls unter Cyclobutanbildung - die 1:1-Addukte 73 und 74, wobei die Addition an der Furandoppelbindung stattfindet. Die Addukte spalten, wie sich durch spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigen läßt, photochemisch ($\nu < 33\,000/cm$) in die Ausgangsverbindungen zurück.

Die Struktur ergibt sich aus den NMR-Spektren. Die Signale der Methylprotonen am Chinonrest zeigen, daß eine C=C-Doppelbindung aufgehoben (Signale zweier Methylgruppen um 8.8 τ), die andere erhalten geblieben ist (Signale von zwei Methylgruppen um 7.9 τ). Die Signale der Protonen an den Pyronringen unterscheiden sich in ihren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur wenig von denen der Ausgangsverbindungen. In den Addukten 73 und 74 sind sowohl die 4'- als auch die 5'- Protonensignale gegenüber den Aus-

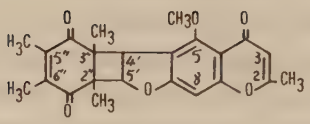
gangsverbindungen um 2.5 ± 0.2 ppm nach höheren Feldern verschoben. Im Verein mit einer Kopplungskonstanten $J_{4'5'}$ von 7.4 Hz deutet dies auf eine C_4-Cycloaddition des Durochinons an die Furandoppelbindung von 1c bzw. 3a. In den entsprechenden Oxetanderivaten 6, 36 - 39 und 41 sind nämlich die 5'-Protonensignale - infolge der Nachbarschaft zum elektronegativen Sauerstoffatom im Vierring - weniger stark abgeschirmt und liegen daher bei viel niedrigeren Feldern (2.9 bis 3.5 τ). Außerdem beträgt $J_{4'5'}$ in diesen Oxetanderivaten nur 4.5 Hz (Abschnitt A.3.3).



73

Tab. 9 N M R - Daten des Adduktes 73

H	τ	H	τ	J	Hz
3 - H	3.70	2"-,3"-CH_3	8.74, 8.92	34	9.5
4 - H	2.31			4'5'	7.4
5 - H	2.93			4'5	0.9
8 - OCH_3	5.89	5"-,6"-CH_3	7.89		
4'- H	5.81				
5'- H	4.70				



74

Tab. 10 N M R - Daten des Adduktes 74

H	τ	H	τ	J	Hz
2 - CH_3	7.68	2"-,3"-CH_3	8.78, 8.84	23	0.8
3 - H	3.94			4'5'	7.4
5 - OCH_3	5.94			4'8	0.5
8 - H	3.33	5"-,6"-CH_3	7.89		
4'- H	5.57				
5'- H	4.79				

B.3 Diskussion

In den Kapiteln A und B wurde gezeigt, daß die photochemisch angeregten o- bzw. p-Chinone mit der Doppelbindung im Furanring und nicht mit der im Pyronring der Furocumarine reagieren. Dieser Befund steht im Einklang mit Beobachtungen verschiedener Autoren [56, 58, 110, 139], wonach weder eine thermische noch eine photochemische Addition von o-Chinonen (z.B. Tetrachlor-o-chinon oder PQ) an unsubstituierte α,ß-ungesättigte Carbonylverbindungen - wie Cumarin [56, 139], Maleinsäureanhydrid [58, 110] oder Acrylderivate [58] - erzielt werden konnte. Das Ausbleiben einer Adduktbildung könnte - wenigstens zum Teil - auf einem elektronischen Effekt beruhen, denn diese Olefine weisen alle elektronenarme Doppelbindungen auf. Eine Erhöhung der Elektronendichte an den carbonylkonjugierten C=C-Doppelbindungen - z.B. durch Methylsubstitution [56] oder Phenylsubstitution [102] - führt tatsächlich zum Eintreten der Photoreaktion mit PQ unter Bildung von 1.4-Dioxenderivaten.

Die Cycloaddition von Chinonen an Olefine dürfte demnach eine Art elektrophiler Reaktion darstellen, bei der die olefinische Doppelbindung als π-Donator wirkt. Auf dieser Basis läßt sich befriedigend erklären, daß die Addition der Chinone nur an der Furan- und nicht an der Pyron-Doppelbindung der Furocumarine erfolgt. Die C=C-Bindung im Pyronring kann nämlich infolge der Konjugation mit der elektronenziehenden Carbonylgruppe nicht als π-Donator wirken. Dagegen wird die Verarmung an Elektronen im Bereich der Furandoppelbindung (infolge des -I-Effekts des elektronegativen Sauerstoffatoms) ausgeglichen oder sogar überkompensiert, da sich das n-Elektronenpaar des Sauerstoffs an der Konjugation beteiligt (+ M-Effekt). Die Bereitschaft der C=C-Doppelbindung im Furanring für die Reaktion mit Chinonen ist demnach durchaus plausibel.

Auch Vinyläther, Furane und Vinylchlorid sind Verbindungen mit elektronenreichen C=C-Bindungen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bilden sie mit PQ erwartungsgemäß

Photoaddukte. Das gleiche gilt für aliphatisch und aromatisch substituierte offenkettige und cyclische Alkene, die ebenfalls Elektrondonatoren sind [22] und mit o-Chinonen [vgl. 112] sowie mit p-Chinonen [24, 109, 110, 129, 131, s. auch Kap. A] Cycloaddukte bilden.

Nach dieser Betrachtungsweise ist auch die erschwerte Addition von o-Chinonen an Acetylene [112] - die bekanntlich keine Donatoren sind - zwanglos zu erklären.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Chinonen, bei denen die Furocumarine als Cumarone reagieren, führt die (direkte oder sensibilisierte) photochemische Anregung der Furocumarine zu Co- bzw. Homo-cycloadditionen an die Pyrondoppelbindung. Dabei reagieren sie demnach als Cumarine. Die gleichen Reaktionen zeigen auch verschiedene andere carbonylkonjugierte olefinische Verbindungen z.B. Maleinsäureanhydrid, p-Chinone, Zimtsäure, cyclische Enone u.a. [vgl. 95, 137, 160].

Corey et al. [33] diskutierten hierfür einen Mechanismus, bei dem ein orientierender Donator-Acceptor-Komplex zwischen $n\pi^*$ angeregtem Enon (Acceptor) und dem Olefin im Grundzustand (Donator) als Zwischenprodukt vorliegt. Diese Vorstellung läßt sich jedoch nicht auf die Photodimerisation anwenden. Hierfür schlagen die Autoren einen Komplex vom Typ:

$$\text{Enon}^* \cdot \text{Enon} \longleftrightarrow \text{Enon} \cdot \text{Enon}^*$$

vor, wobei über die Orientierung nichts ausgesagt wird.

Das UV-Spektrum der Furocumarine zeigt eine Schulter bei ca. 30 000/cm, wie Abb. 13 am Beispiel von Xanthotoxin (1c) zeigt. In diesem Bereich überlappen sich deutlich zwei Banden: die langwellige hat ihr Maximum bei ca. 29 000/cm mit $\varepsilon \approx 2000$. Die Einstrahlung mit der Hg-Linie 366 mμ (27 300/cm) in die Kante dieser Bande ($\varepsilon \sim 700$) führt also ganz oder zum größten Teil zum $\pi\pi^*$ Übergang.

Da die Ladungsverteilung an der C=C-Bindung in den $n\pi^*$ und den $\pi\pi^*$ anregten Enonen entgegengesetzt ist [vgl. 123], kann die Formulierung von Corey [33] für Furocumarine nicht gelten.

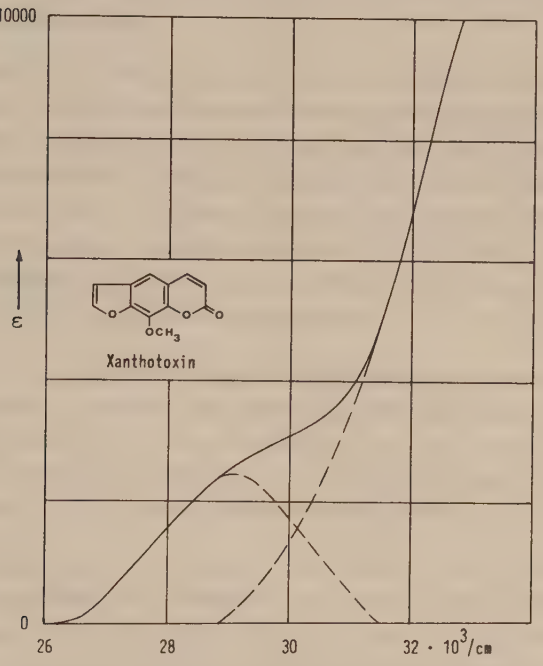


Abb. 13
UV - Spektrum von Xanthotoxin (1c) in Dioxan (10^{-4} m)

C. PHOTOCHEMISCHE C_4-CYCLODIMERISATION VON CUMARIN

C.1 Einführung

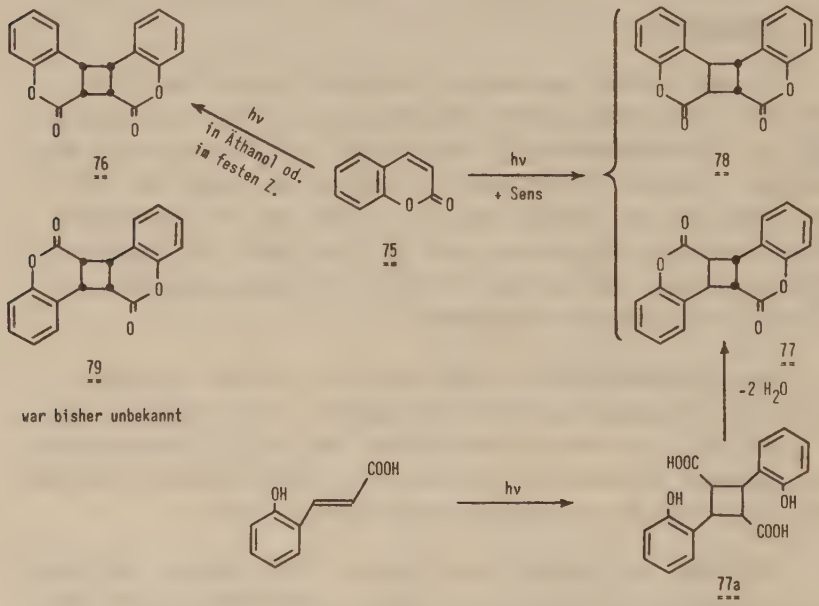
Im Jahre 1902 isolierten CIAMICIAN und SILBER [28] nach der Belichtung einer äthanolischen Lösung von Cumarin (75) ein Photodimeres (76) vom Schmp. 260°, das bisher als einziges Produkt dieser Reaktion angesehen wurde [6, 53, 136]. Das gleiche Dimere entsteht auch bei der Belichtung einer wässrigen Suspension von 75 [29, 138]. Ein Isomeres (77) vom Schmp. 320° erhielt STRÖM [155] durch Lactonisierung der photodimeren Cumarsäure.

Durch Auswertung der NMR-Spektren einiger Derivate der beiden Dimeren kam ANET [6] später zu dem Schluß, daß es sich bei 76 um das syn-Kopf-Kopf und bei 77 um das anti-Kopf-Schwanz Isomere mit der bereits früher vorgeschlagenen [69, 138, 154] Cyclobutanstruktur handeln muß.

SCHENCK, von WILUCKI und KRAUCH [136] fanden, daß bei der Belichtung von Cumarin in Benzol oder Äthanol mit Benzophenon als Sensibilisator ein Dimeres vom Schmp. 176° gebildet wird. Aufgrund des Dipolmoments und des Ozonabbau-Produktes ordneten sie ihm die anti-Kopf-Kopf Struktur 78 zu. Daneben entstand auch in ca. 1 % Ausbeute das Isomere 77. Nach der Belichtung einer 0.85 m Lösung von 75 in Benzol und ohne Sensibilisator konnten sie keine Dimeren isolieren.

Die im Kap. B aufgeführten Ergebnisse mit den Furocumarinen weisen ebenfalls auf einen Einfluß des Lösungsmittels auf die photochemischen C_4-Cyclodimerisation dieser

Verbindungen nin[+]. Um Informationen über solche Steuerung der Selektivität der Produktbildung durch das Lösungsmittel bei diesen Photoreaktionen zu erhalten, wurde die unsensibilisierte Photodimerisation des Grundkörpers dieser Substanzklasse, Cumarin (75), in verschiedenen Lösungsmitteln und unter variierten Bedingungen untersucht.



Während der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit berichteten HAMMOND, STOUT und LAMOLA [53], daß bei der Belichtung von 75 in einer 0.01 m benzolischen Lösung das Dimere 78 gebildet wird. Sie gaben an, daß die Reaktion in polaren Lösungsmitteln wie Eisessig, DMF, DMSO und Äthanol nur zur Bildung von 76 führe, während in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Dioxan keine Dimerenbildung nachweisbar sei. Die in der Folge geschilderten Versuchsergebnisse zeigen, daß diese Befunde unvollständig sind.

+) Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die photochemische Bildung von Cyclobutanderivaten waren in der Literatur einige Beispiele bekannt [127, 152].

C.2 Präparative Befunde

C.2.1 Isolierung des vierten, bisher unbekannten C_4-cyclodimeren Cumarins 79

Während der Belichtung von 75 in Äthanol oder Eisessig fiel ein farbloser Niederschlag aus. Er schmolz auch nach sorgfältigem Waschen mit Äther über einen weiten Bereich (225 - 245°), was den Verdacht nahelegte, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Substanzen handeln könnte.

In der Tat konnte ich das Rohprodukt durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton in zwei scharf schmelzende Fraktionen zerlegen. Die in Aceton schwerer lösliche Fraktion schmilzt auf dem Mikroskopheiztisch bei 279-280° unter Sublimation und im zugeschmolzenen Röhrchen bei 261-262°; wie unten gezeigt wird, handelt es sich um reines 76. Die leichter lösliche Fraktion ist nach ihrem IR-Spektrum mit keinem der drei bekannten Isomeren 76 - 78 identisch. Obgleich sie einen scharfen Schmp. zeigt (261° unter Sublimation, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 252-253°) besteht sie noch aus einem Gemisch zweier Substanzen: Das NMR-Spektrum einer Lösung in NaOD/D_2O zeigt nämlich für die Cyclobutanprotonen zwei A_2B_2-Systeme vom Flächenverhältnis 1:1. Eines der A_2B_2-Systeme ist mit dem des Dimeren 78 identisch. Das andere unterscheidet sich sowohl von dem des Isomeren 76 als auch von dem des Isomeren 77.

Versuche zur Trennung dieses Gemisches durch fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, z.B. Eisessig, Äthanol, Pyridin, Aceton oder Acetonitril blieben ohne Erfolg.

Es ist nun bekannt, daß die aus 76 erhaltene Säure 76a sehr leicht wieder zu 76 lactonisiert werden kann [6]. Dagegen sind die entsprechenden Säuren 77a und 78a recht beständig. Erst beim Kochen von 77a mit Essigsäure [155] bzw. beim Erhitzen von 78a über den Schmp. [136] tritt Wasserabspaltung unter Rückbildung der Lactone 77 bzw. 78 ein.

Die Ausnutzung der größeren Lactonisierungstendenz der

syn-isomeren gegenüber dem der anti-isomeren Säuren ermöglichte tatsächlich die Auftrennung der bei 261° schmelzenden Fraktion in zwei reine Substanzen. Nach Lösen dieses Gemisches in 2n NaOH und anschließend Ansäuren und Aufkochen bleibt 78 als Säure in Lösung, während eine zweite Substanz ausfällt, die nach Umkristallisation aus Aceton bei 204-206° schmilzt. Wie in Abschnitt C.3.2 gezeigt wird, handelt es sich um das bisher unbekannte syn-Kopf-Schwanz-C_4-cyclodimere Cumarin (79).

Die zunächst erhaltene Fraktion von Mischkristallen mit dem Schmp. 261° läßt sich - wie IR- und NMR-Spektren zeigen - auch durch Kristallisation einer Mischung gleicher Mengen von 78 (Schmp. 179-181°+)) und 79 (Schmp, 204-206°+)) aus Aceton erhalten++). Eine Isomerisierung, die durch diese Trennungsmethode eintreten könnte, ist damit ausgeschlossen.

C.2.2 Trennung der C_4-Cyclodimeren des Cumarins

Da Cumarin als Lösungsvermittler für die Dimeren wirkt, mußte es zuerst vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Die Methode, das Gemisch in Benzol aufzuschlämmen und mit NaOH-Lösung die Dimeren zu extrahieren, versagt wegen der unvollständigen Extrahierbarkeit der Dimeren.

Als vorteilhafter erwies sich, das Cumarin mit Wasserdampf abzudestillieren. Die Trennung der Dimeren gelang durch Ausnutzung ihrer verschiedenen Lactonisierungstendenz. Während sich die Säuren aus den anti-Dimeren im schwachsauren Milieu beim Erhitzen lösen, spalten die der syn-Dimeren unter diesen Bedingungen Wasser ab und die entsprechenden Lactone fallen aus. Die Trennung der Kopf-Kopf von den Kopf-Schwanz-Isomeren war aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in Benzol möglich.

+) Der Schmelzpunkt im Röhrchen ist mit dem auf dem Heiztisch identisch.

++) Derart erhöhte Mischschmelzpunkte sind selten vgl.[116].

C.2.3 Photodimerisation von Cumarin (75) in verschiedenen Lösungsmitteln

Jeweils 0.5 m Lösungen von 75 in: Ameisensäure, Äthylenglykol, Äthanol, Isopropanol, Eisessig, Chloroform, Dioxan und Benzol wurden durch eine für Wellenzahlen oberhalb 32 000/cm undurchlässige Filterlösung belichtet. Bei Verwendung des Filters wird die Einstrahlung in das Lösungsmittel und die gebildeten Dimeren vermieden +).

Es zeigte sich, daß - im Gegensatz zu den Angaben früherer Autoren [6, 28, 53, 136] - in jedem der genannten Lösungsmittel die Dimeren 76, 78 und 79 nebeneinander entstehen. Lediglich das Dimere 77 konnte nicht isoliert werden. Die Bildungsgeschwindigkeiten der Dimeren sind jedoch stark vom Lösungsmittel abhängig; die von 76 und 79 schwankt um zwei Zehnerpotenzen, die des Dimeren 78 immerhin um den Faktor 5. Auch der prozentuale Anteil der einzelnen Dimeren ist lösungsmittelabhängig: der von 76 steigt, der von 78 sinkt mit zunehmender DK des

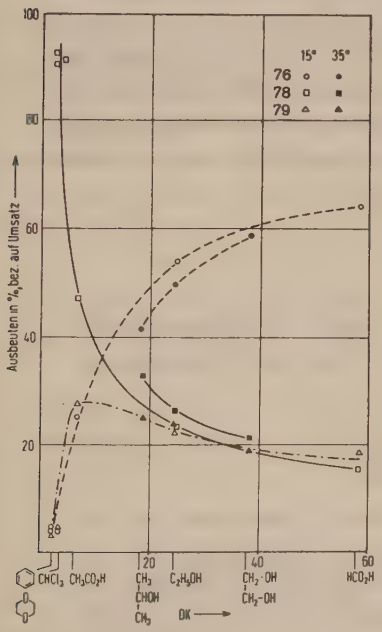


Abb. 14 Dimerenverteilung gegen DK des Lösungsmittels

+) Bei Belichtung der Dimeren 76 - 79 in Dioxan durch Solidex-Glas (s. Tab. 12) tritt Rückspaltung zu 75 ein, die UV-spektroskopisch anhand des Anstiegs der Vorbande von 75 bei 32 000/cm verfolgt werden kann. Z.B. waren nach je 16 Min. 9, 3, 8 bzw. 7% der Dimeren 76, 77, 78 bzw. 79 rückgespalten (25°, 10^{-3} m). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Bestrahlung durch Pyrex-Glas. Dieser Sachverhalt wurde bisher übersehen [53].

Lösungsmittels, während der prozentuale Anteil von 79 um DK 10 ein Maximum erreicht (Abb. 14).

C.2.4 Temperatureinfluß

Die Dimerisation von Cumarin in Äthanol (0.5 m Lsg.) wurde bei Temperaturen zwischen 10 und 65° durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abb.15 graphisch geschildert. Daraus kann folgendes entnommen werden: Die Bildungsgeschwindigkeit des Dimeren 78 ist fast temperaturunabhängig. Die von 76 nimmt beim Übergang von 10 auf 65° um 60 % und die von 79 um 35 % ab.

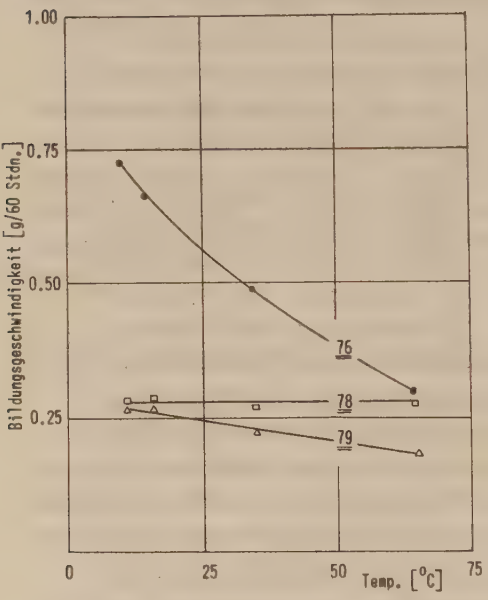


Abb. 15 Bildungsgeschwindigkeiten der Cumarin-Dimeren gegen Temperatur

C.2.5 Konzentrationseffekt

Bei geringen Konzentrationen von 75 geht der in Abschnitt B.2.3 beschriebene Einfluß des Lösungsmittels auf die Produktverteilung der Dimeren verloren. In Äthanol, Benzol und Eisessig (bei 0.01 m) entsteht das Dimere 78 unabhängig von der Natur des Lösungsmittels zu über 90 %, bezogen auf umgesetztes Cumarin. Unter Berücksichtigung der veränderten Absorptionsverhältnisse ist die jeweils gebildete Menge an 78 mit der bei hohen Konzentrationen von 75 erhaltenen vergleichbar. Die relativen Bildungsgeschwindigkeiten in den drei Lösungsmitteln verhalten sich wie 1 : 2.1 : 3.6 (0.5 m Lösung) bzw. wie 1 : 2.2 : 4.5 (0.01 m Lösung).

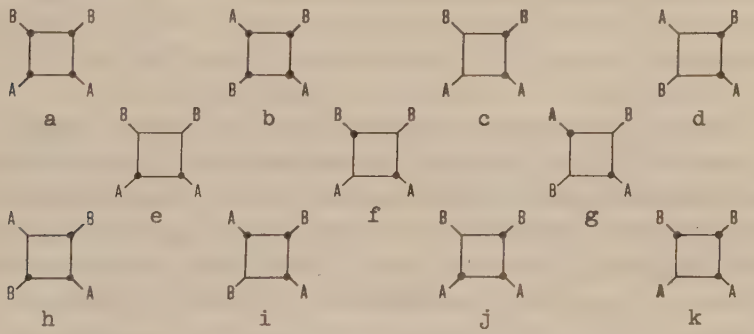
C.2.6 Dimerisation in erstarrten Lösungsmitteln

Die Produktverteilung ändert sich nochmals, wenn man die Belichtungen bei -20° in erstarrten 0.5 bzw. 0.1 molaren Lösungen ausführt. In Eisessig oder Dioxan wird zu 90 % des Umsatzes das Dimere 76 gebildet; daneben entstehen ca. 10 % 78. Die Quantenausbeute des Umsatzes von 75 ist gegenüber den entsprechenden Belichtungen der flüssigen Lösungen bei Zimmertemperatur mindestens um den Faktor 5 höher. Im Gegensatz dazu tritt bei Belichtung einer 0.5 molaren erstarrten Lösung von 75 in Benzol bei -20° keine nachweisbare Photodimerisation ein.

C.3 N M R - Spektren und Struktur der Cyclobutadimeren

C.3.1 Allgemeines

Als C_4-Cyclodimere nicht symmetrischer Olefine sind 11 Isomere (a - k) denkbar.



Grundsätzlich sind für die 4 Wasserstoffatome am Cyclobutanring dieser Verbindungen drei Typen von NMR-Spektren zu unterscheiden:

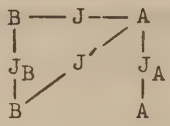
A_2B_2 +)	Zwei äquivalente Paare von Protonen	a-g
A_2BC	Ein äquivalentes Paar und zwei verschiedene Protonen	h-i
ABCD	Vier verschiedene Protonen	j-k

+) Dieses System wurde auch als AA'BB' bezeichnet [101,165]

Die Spektren zweier äquivalenter Protonenpaare mit den Resonanzfrequenzen ν_A und ν_B sind von verschiedenen Autoren quantenmechanisch berechnet worden [96, 113]. Das Spektrum besteht aus 2 x 12 Linien (vier weitere sind als Kombinationsübergänge extrem schwach) und ist symmetrisch zur Frequenz $(\nu_A + \nu_B)/2$. Die quantenmechanische Behandlung ergibt den Zusammenhang zwischen der Lage bzw. Intensität der Linien und den Kopplungskonstanten sowie der chemischen Verschiebung Δ_{AB}. Wenn die chemische Verschiebung von ähnlicher Größe wie die Kopplungskonstanten ist, wird das Spektrum als A_2B_2 bezeichnet. Ist Δ_{AB} viel größer als die Kopplungskonstanten, so liegt ein A_2X_2-Spektrum vor. Dies ist nur noch von den Kopplungskonstanten bzw. von den vier Größen K, L, M und N abhängig [113]. Der Einfluß dieser Parameter und der relativen Vorzeichen auf das Spektrum ist von verschiedenen Autoren diskutiert worden [52, 62, 94].

$K = J_A + J_B$ $\qquad$ $L = J - J'$

$M = J_A - J_B$ $\qquad$ $N = J + J'$



Die A_2B_2- bzw. A_2X_2-Spektren sind sehr davon abhängig, ob J und J' gleich groß oder verschieden sind. Mit $J = J'$, eine Bedingung die von den Isomeren b und g (aus offenkettigen Olefinen) erfüllt ist, wird das Spektrum nur von dem Verhältnis J/Δ_{AB} bestimmt [114]. Ist $J \ll \Delta_{AB}$ (A_2X_2-Typ), so wird in diesem Fall das Spektrum zu zwei Tripletts im Verhältnis 1 : 2 : 1 reduziert, in denen die Aufspaltung gleich J ist. Ist $J \approx \Delta_{AB}$ (A_2B_2-Typ), so wird das Spektrum komplizierter und besteht aus 2 x 7 Linien. Mit $J \neq J'$ (Isomere a und c - f) ist ein Spektrum mit 2 x 12 Linien zu erwarten. Die Linien 1 und 2 bzw. 3 und 4 (Nummering nach POPLE et al. [113, 114]) fallen bei einem A_2X_2-Spektrum zusammen und sind von gleicher Intensität. Beim A_2B_2-Spektrum ist das nicht der Fall. Dabei sind die Linien 3 und 4 stets stärker als die Linien 1 und 2 (vgl. Abb.16-18).

Bei bestimmten Kombinationen der Kopplungskonstanten

kann es vorkommen, daß einige Linien zu schwach werden oder daß zwei oder mehrere davon zusammenfallen [2, 51].

Während das A_2X_2-Spektrum mit Hilfe der Tabellen von POPLE et al [114] vollkommen analysiert werden kann, braucht man für das A_2B_2-Spektrum die Lösung von Säkulargleichung, um die Übergänge 2, 4 und 9 bis 12 zu berechnen. Die verbleibenden sechs Linien 1, 3 und 5 bis 8 können unter Benutzung der Tabellen [39, 94, 114] analysiert und dadurch die Werte Δ_{AB}, N, L und M ermittelt werden.

Aus den A_2X_2-Spektren kann keine Aussage über die relativen Vorzeichen der Größen K, L, M und N gemacht werden. Die Analyse von A_2B_2-Spektren ermöglicht jedoch die Feststellung, ob K und N gleiche oder verschiedene Vorzeichen haben [38, 52]. Aus den Werten N und L können, wie aus der Definition beider Größen hervorgeht, die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten J und J' ermittelt werden.

Aufgrund der Größe der Kopplungskonstante J' kann die Kopf-Kopf- von der Kopf-Schwanz-Struktur unterschieden werden. In den Kopf-Kopf-Isomeren stellt J' eine 1,3-Kopplung dar+). In den Kopf-Schwanz-Isomeren ist J' jedoch eine vicinale (cis- oder trans-) Kopplung. Diese liegt nach Literaturangaben zwischen 5 und 12 Hz (vgl. [152] und dort zitierte Arbeiten), die - wie jede vicinale Kopplungskonstante - von der Elektronegativität der Substituenten, dem Winkel zwischen den Ebenen $H\text{-}C_{(1)}\text{-}C_{(2)}$ und $C_{(1)}\text{-}C_{(2)}\text{-}H$ sowie der C-C-Bindungslänge abhängig ist [72].

C.3.2 Analyse der NMR-Spektren und Strukturzuordnung der Cumarin-Dimeren

Die chemische Verschiebung Δ_{AB} zwischen den Wasserstoffatomen am Cyclobutanring der Dimeren 76, 78 und 79 (gemessen in deuteriertem Pyridin bzw. Chloroform) ist so klein, daß praktisch ein Singulett erhalten wird.

+) Normale Kopplungskonstanten über vier einfache Bindungen liegen um 0.3 Hz. Höhere Werte für solche Kopplungen sind bei gespannten Systemen beobachtet worden (vgl. [117, 153]).

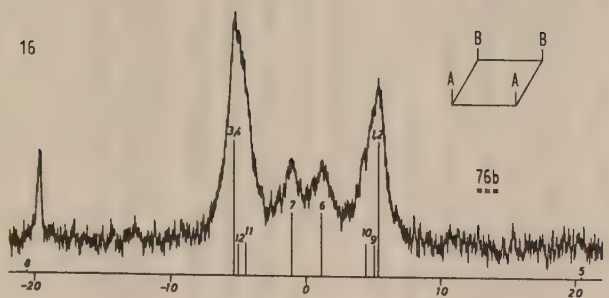
Dagegen zeigen die entsprechenden Wasserstoffatome in den Natriumsalzen der Säuren (die durch Lösen der Dimeren in NaOD/D_2O gebildet werden) A_2B_2 - Spektren, in denen $\Delta_{AB} > J$ ist. In Abb. 16-19 sind die B_2- bzw. X_2-Teile dieser Spektren wiedergegeben, darunter die mit den Werten aus Tab. 11 berechneten Spektren. Die Nummerierung der Übergänge erfolgte nach [114].

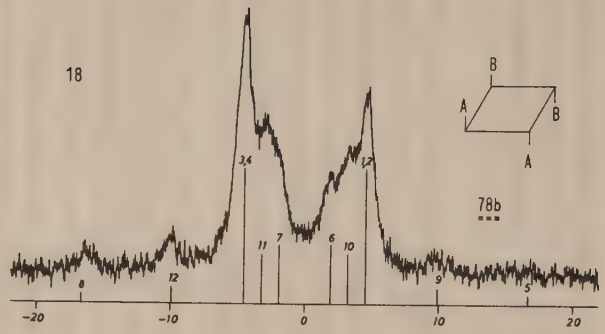
Tab. 11: Analyse der NMR-Spektren der Cyclobutanwasserstoffatome in 76b - 79b

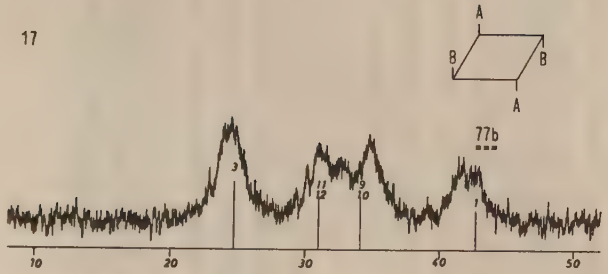
76b	Δ_{AB} 56 N 10.7 ± 0.1 L 9.5 ± 0.5 K 19.4 ± 2.2 M 0.6 ± 0.6	J 10.1 ± 0.3 J′ 0.6 ± 0.3 J_A 10.0 ± 1.4 J_B 9.4 ± 1.4
78b	Δ_{AB} 63.6 N 9.1 ± 0.1 L 11.3 ± 0.3 K 14.7 ± 0.2 M 6.7 ± 0.2	J 10.2 ± 0.2 J′ - 1.1 ± 0.2 J_A 10.7 ± 0.2 J_B 4.0 ± 0.2
77b	Δ_{AB} 65 N 18.1 ± 0.2 L 3.1 ± 0.4 M ~0	J 10.6 ± 0.3 J′ 7.5 ± 0.3
79b	Δ_{AB} 35.3 ± 0.4 J/Δ_{AB} 0.272 ± 0.005	J = J′ = 9.6 ± 0.3

A(B) = -COONa B(A) = ONa (H)

Werte in Hz angegeben.







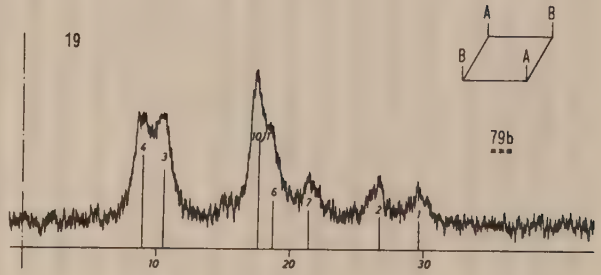


Abb. 16 - 19 B_2- bzw. X_2-Teile der N M R - Spektren der Cyclobutanwasserstoffatome in den Salzen 76b - 79b.
Die numerierten Linien stellen die berechneten Signale dar.

Aus diesen Daten konnten die früher angegebenen Strukturen der Dimeren 76, 77 [6] und 78 [136] bestätigt und darüber hinaus dem neuen Dimeren 79 die syn-Kopf-Schwanz-Struktur zugeordnet werden.

In den Spektren der Salze 76b und 78b sind die Linien 3/4 stärker als die Linien 1/2. Jedoch ist der Fehler beim Analysieren dieser Spektren als X_2X_2- statt A_2B_2-System zu vernachlässigen. Die Linien 5 und 8 im Spektrum 16 sind sehr schwach und werden nicht beobachtet. Da die anderen Übergänge in diesem Spektrum nicht genug voneinander getrennt sind, ist hier der Fehlerbereich größer.

Bei den Salzen 76b und 78b ist $|J'| < 1.5$ Hz. Diese schwache Kopplung entspricht einer 1,3-Kopplung. Damit ist die Kopf-Kopf-Struktur für beide Isomeren sichergestellt. Das Vorzeichen dieser 1,3-Kopplung (J') ist in 76b gleich dem der vicinalen Kopplung und bei 78b entgegengesetzt. In der Literatur wird allgemein angenommen, daß die vicinale Kopplung positives Vorzeichen hat [117]. Der 1,3-Kopplung in 76b käme somit positives, der in 78b negatives Vorzeichen zu.

An halogenierten Cyclobutanderivaten zeigte STEINMETZ [152], daß die 1,3-Kopplung zwischen cis- bzw. trans- zueinander stehenden Protonen positives bzw. negatives Vorzeichen hat.+) Die oben diskutierten Ergebnisse stimmen hiermit überein und bestätigen die früheren Zuordnungen von syn-(a) und anti-(b) Strukturen für die Dimeren 76 und 78.

In dem NMR-Spektrum von 77b zeigen die Cyclobutanprotonen ein typisches A_2B_2-Spektrum, in dem J und J' 10.6 bzw. 7.5 Hz betragen. Diese Werte weisen auf cis- bzw. trans-Kopplungen hin. Von den 11 möglichen Isomeren erfüllt nur d mit anti-Kopf-Schwanz-Struktur diese Bedingungen. Diese

+) Bei der Analyse des A_2X_2-Spektrums der Cyclobutanwasserstoffatome in ß-Truxinsäure fand ich ebenfalls, daß hier auch der 1,3-trans-Kopplung ein negativer Wert von -1.0 Hz zukommt.

Struktur wurde dem Dimeren 77 bereits auf anderem Wege zugeordnet [6]. Die Größe der Kopplungskonstanten J_A und J_B und deren relatives Vorzeichen zu J und J' müssen bis auf eine vollständige Analyse des Spektrums 17 offen bleiben.

Das Spektrum von 79b (Abb. 19) ist ein 2 x 7-Linien A_2B_2-Spektrum mit J = J' , das nur von J/Δ_{AB} bestimmt wird. Beim Auftragen der Energien (Lage) und Intensitäten der verschiedenen Übergänge gegen J/Δ_{AB}, die aus den Tabellen von CORIO [34] entnommen wurden, konnte aus den Kurven der am besten passende J/Δ_{AB}-Wert von 0.272 ± 0.005 für das Spektrum in Abb. 19 ermittelt werden. Δ_{AB} (Abstand der entarteten Linien 10 und 11 bzw. 10' und 11' [114] kann aus dem Spektrum direkt zu 35.3 ± 0.4 Hz ermittelt werden. Demnach ist J = 9.6 ± 0.3 Hz.

Solche A_2B_2-Spektren weisen die Isomeren b und g auf. Im Isomeren b stellt J eine vicinale cis-Kopplungskonstante dar. Aus den entsprechenden Werten bei den anderen Isomeren 76b - 78b liegt die cis-Kopplung um 10 und die trans-Kopplung um 7 Hz. Für 79b (mit J = 9.6 Hz) ist daher die all-cis-Formel b anzunehmen. Diese Zuordnung wird außerdem durch den Befund bestätigt, daß die Säure 79a sehr leicht wieder lactonisiert, was für eine trans-verknüpfte Struktur (g) schwerlich zu erwarten wäre. Dem Dimeren 79 ist daher die syn-Kopf-Schwanz-Struktur zuzuordnen.

C.4 Diskussion

Nach HAMMOND et al [53] sollen Multiplizitätsunterschiede der angeregten Cumarin-Moleküle dafür verantwortlich sein, daß verschiedene Dimere gebildet werden. Während das singulett-angeregte Cumarin (C^{*1}) durch Begegnung mit Cumarin im Grundzustand (C) entweder zum Dimeren 76 reagieren (Rk. 2) oder dadurch gelöscht werden soll, führte das triplett-angeregte Cumarin (C^{*3}) zur Bildung von 77 und 78.

$$C \xrightarrow{h\nu} C^{*1} \qquad (1)$$

$$C^{*1} + C \longrightarrow \underline{76} \qquad (2)$$

$$C^{*1} + C \longrightarrow 2\,C + \text{Energie} \qquad (3)$$

$$C^{*1} \longrightarrow C^{*3} \qquad (4)$$

$$C^{*3} + C \longrightarrow \underline{77} \text{ und } \underline{78} \qquad (5)$$

Die Bildung des von mir zusätzlich gefundenen Dimeren 79, das - ebenso wie 76 - in stark verdünnten Lösungen nur zu einem geringen Anteil gebildet wird, ließe sich danach als Reaktion des singulett-angeregten Cumarins erklären.

Mit diesem Mechanismus ist jedoch das Auftreten vergleichbarer Mengen 78 bei Bestrahlung konzentrierter und verdünnter Cumarin-Lösungen nur schwer zu vereinbaren. Nach HAMMOND et al. [53] sollte nämlich das singulett-angeregte Cumarin mit "significant effeciency" das Triplett-Cumarin durch "intersystem crossing" bilden. Da diese Reaktion (4) mit der Selbstlöschung (Rk. 3) konkurriert, war bisher zu erklären, daß 78 nur bei Verwendung verdünnter (0.01 m) Lösungen von 75 isoliert werden konnte, da dann Rk. 3 in den Hintergrund tritt.

In Abschnitt C.2 wurde gezeigt, daß der Umsatz zum Dimeren 78 bei der Bestrahlung sowohl 0.01 molarer als auch 0.5 molarer Lösungen von 75 nur wenig verändert wird, wobei die unterschiedlichen Absorptionsverhältnisse berücksichtigt werden müssen. Im Gegensatz dazu ist der Umsatz zu den Isomeren 76 und 79 sehr stark konzentrations- und lösungsmittel-abhängig. Beide Dimeren werden beim Belichten 0.01 molarer Lösungen von 75 nur in Spuren gebildet.

Zur Deutung dieser Befunde ist es anzunehmen, daß die anti-Dimeren aus angeregten Molekeln gebildet werden, die langlebig sein müssen, da der Umsatz zu 78 bis herab zu 0.01 molarer Lösungen wenig konzentrationsabhängig ist.

$$C \xrightarrow{h\nu} C^* \qquad (6)$$

$$C^* + C \longrightarrow \underline{78} \text{ (bzw. } \underline{77}) \text{ }^{+)} \qquad (7)$$

$$C^* \longrightarrow C + \text{Energie} \qquad (8)$$

Im Sinne der Relaismechanismen nach SCHENCK stellt C^* hier ein solvatisiertes angeregtes Cumarinmolekül mit gleichen oder entgegengesetztem Spin der beiden Elektronen des Biradikals dar. Mit dem HAMMONDschen Mechanismus wäre C^* als triplett-angeregtes Molekül aufzufassen.

Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Bildung von $\underline{76}$ und $\underline{79}$ sowie deren Absinken mit zunehmender Temperatur und mit abnehmender Konzentration von $\underline{75}$ ließe sich erklären, wenn man annimmt, daß beide Dimeren durch Anregung von bereits im Grundzustand aggregiertem Cumarin entstehen.

$$n\,C \rightleftharpoons [C]_n \qquad (9)$$

$$[C]_n \xrightarrow{h\nu} [C]_n^* \qquad (10)$$

$$[C]_n^* \longrightarrow \underline{76} \text{ und } \underline{79} + (n-2)\,C \qquad (11)$$

$$n \leq 2$$

Diese Annahme fordert entweder, daß die Aggregate im Gleichgewicht (Rk. 9) nur zu einem kleinen Anteil vorhanden sind, so daß der größte Anteil der Lichtabsorption nach Rk. 6 erfolgt, oder, daß die Hauptreaktion von $[C]_n^*$ eine nach Rk. 12 verlaufender Zerfall ist. Damit wäre zu erklären, daß die Bildung von $\underline{78}$ nicht stark konzentrationsabhängig ist.

+) $\underline{77}$ konnte bei der unsensibilisierten Dimerisation von Cumarin nicht isoliert werden. Sollte es - wie bei der sensibilisierten Reaktion - zu etwa 1 % des Umsatzes zu $\underline{78}$ entstehen, so wäre es praktisch nicht nachweisbar.

$$[C]_n^* \longrightarrow C^* + (n-1)\,C \qquad (12)$$

Der Assoziationsgrad ist nach dem Massenwirkungsgesetz umso höher, je größer die Konzentration des assoziierenden Stoffes in der Lösung ist und nimmt mit steigender Temperatur ab. Damit ließe sich der Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Bildung von 76 und 79 erklären.

Die Lösungsmittelabhängigkeit kann auf einen oder mehrere der nachfolgend genannten Gründe zurückzuführen sein:

- Der Aggregationsgrad kann in den verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark sein. Zwischen Dioxan und Eisessig scheint nach der Molgewichtsbestimmung jedoch kein Unterschied zu bestehen. In beiden Lösungsmitteln wurden bei Konz. von 0.1 und 0.5 m Werte von 146-148 bzw. 175-179 kryoskopisch ermittelt.

- Die Moleküle könnten innerhalb der Aggregate in Abhängigkeit von Lösungsmitteleigenschaften unterschiedlich orientiert sein.

- Die Zwischenprodukte ("Excitopolimere") dürften durch Wechselwirkung mit polaren Lösungsmitteln stabilisiert werden - insbesondere die zum 76 führende wegen deren hoher Polarität. In schwach polaren Medien kann der Zerfall der angeregten Aggregate (Rk. 12 oder 13) mit Rk. 11 konkurrieren bzw. diese in den Hintergrund drängen.

$$[C]_n^* \longrightarrow n\,C + \text{Energie} \qquad (13)$$

Bei Belichtungen erstarrter Lösungen ist die Bildungsgeschwindigkeit von 76 verhältnismäßig hoch. Dies könnte auf einen hohen Aggregationsgrad, eine günstige Orientierung der Moleküle innerhalb der Aggregate oder auf ein Zurücktreten des Zerfalls der angeregten Aggregate (als Folge stärkerer Fixierung) zurückzuführen sein. Die Bildung eines geringen Anteils von 78 bei diesen Reaktionen kann als "inter staks" Reaktion aufgefaßt werden.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Belichtungen erfolgten mit einem Quecksilberhochdruckbrenner P h i l i p s HPK 125 W in Apparaturen mit wassergekühlten (10-20°) Lampentauchschacht [128]. Als Filter diente das Glas des Lampenschachtes oder eine zwischen Kühlwasser- und Reaktionsschacht gesetzte Filterlösung. (Tab. 12).

Wenn nicht anderes angegeben ist, wurden die Lösungen 10 - 15 Min. vor der Bestrahlung mit Argon gespült. Die Durchmischung erfolgte mittels Magnetrührung.

Als γ-Strahlenquelle diente eine ^{60}Co-γ-Kranzquelle [89]. Mittlere Dosisleistung zur Zeit der Bestrahlungsversuche:

Innenfeld: $2.1 \cdot 10^{19}$ eV l^{-1} sec^{-1}

Außenfeld: A 9 $\cdot 10^{18}$ eV l^{-1} sec^{-1}
(direkt am Tubusschacht)

B $1.9 \cdot 10^{18}$ eV l^{-1} sec^{-1}
(95 mm vom Tubus entfernt)

Die Schmp. wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach Kofler bestimmt. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgte an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-St. I), Silikagel (3 Stdn. bei 120° aktiviert) oder Florisil (60 - 100 mesh, Fluka).

Chemikalien

Die eingesetzten Naturstoffe+) wurden durch Umkristallisation gereinigt, sie waren nach Dünnschichtchromato-

+) Für die Überlassung von Xanthotoxin, Imperatorin, Marmesin, Khellin und Visnagin danke ich der Firma THE MEMPHIS CHEMICAL CO, Kairo/VAR. Herrn Dr. G.UPJOHN, Kalamazoo, Mich. USA und Herrn Dr. E. Jucker in Fa. SANDOZ AG, Basel/Schweiz seien für die Überlassung von Psoralen bedankt.

Tab. 12 Durchlässigkeit der verwendeten Filter und Gläser

Filter	% Durchlässigkeit für die Linien des Hg-Brenners						
	405/8	366	334	313	302	297	289 mμ
	24.5/.8	27.3	29.9	32.0	33.1	33.7	34.6 10^3/cm
GWV-Filterglas (Wertheim)	66	-	-	-	-	-	-
Filterlösung 9 a) nach RAPPOLDT [115]	89	86	-	-	-	-	-
Filterlösung 8 a) nach RAPPOLDT [115]	89	86	80	12	-	-	-
Jenaer Glas	90	85	68	31	10	3	-
Solidex Glas b)	95	93	90	82	73	65	49
Quarz c)	95	95	93	91	89	89	88

a) Filterlösung Nr. 8: 650 g $NaBr.2H_2O$ + 3 g $Pb(NO_3)2$ auf 1 l mit H_2O
Nr. 9: 400 g $NaBr.2H_2O$ + 1 g $Hg(NO_3)_2$ auf 1 l mit H_2O
Schichtdicke: 1 cm. Die charakteristischen Werte für die Durchlässigkeit der Lösung werden nach etwa 100 Belichtungsstunden recht konstant

b) Durchlässig bis 256 mμ (39 000/cm)

c) Durchlässig bis < 208 mμ (>48 000/cm)

graphie (Kieselgel G, Merck / Aceton) einheitlich. Bergapten habe ich aus den Bergamottölrückständen+) nach einem modifizierten Verfahren [150] gewonnen. Es wurde gereinigt durch Lösen in 4% äthan. KOH, starkes Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren von amorphen Substanzen, Ansäuern mit HCl, Extrahieren mit Chloroform und anschließend wiederholte Umkristallisation aus Äthanol. Neben Bergapten wurden auch Bergamottin, Citropten und ein neues Flavonderivat isoliert. Darüber wird später berichtet.

Die 4'.5'-Dihydrofurocumarine 44b und 44c wurden durch katalytische Hydrierung [74] der entsprechenden Furocumarine 1b bzw. 1c hergestellt. 4'.5'-Dihydropsoralen (44a) habe ich nach Literaturangaben [59] ausgehend von Resorcin synthetisiert.

Folgende eingesetzten Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

9.10-Phenenthrenchinon	[105]	Isocumarin	[67]
Durochinon	[146,147]	3-Phenylisocumarin	[144]
Tetrachlor-o-chinon	[118]	2.2-Dimethyl-chromen-(3)	[148]
Cumaron	[43,47]	2.5-Diphenylfuran	[93]
3-Methylcumaron	[18]	1.4-Dioxen	[157]
2-Phenylcumaron	[75]	Phenylvinyläther	[168]
2.3-Diphenylcumaron	[8]	Äthylvinylsulfid	[19]
5-Methylphenanthrofuran	[64,65]	5.6-Benzocumarin	[37]

Die anderen eingesetzten Substanzen hatten Handelsqualität. Furan, 2-Methylfuran, Äthylvinyläther und Inden wurden vor dem Gebrauch frisch unter Argon destilliert. Es wurde Cumarin "kristallin" Merck (Schmp. 69-70°) verwendet. Vergleichende Versuche mit durch Zonenschmelzen gereinigtem Cumarin ergaben praktisch die gleichen Ergebnisse.

+) Aus der Fa. DRAGOCO, Holzminden.

Lösungsmittel

Die Belichtungen erfolgten in p.a. oder spektroskopisch reinem Lösungsmittel: Benzol und Äthanol p.a. Merck, Ameisensäure p.a. Riedel-de Haen, Äthylenglykol "doppelt destilliert", Dr.Reininghaus, Eisessig p.a. Merck wurde vor jeder Belichtung frisch unter Argon destilliert. Dioxan wurde mit NaOH geschüttelt, über Na getrocknet und frisch unter Argon destilliert. Isopropanol wurde über Na fraktioniert destilliert.

Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Gerät in deuteriertem Lösungsmittel mit TMS als innerem Standard, die UV-Spektren mit einem modifizierten Modell Beckman DK-2 und die IR-Spektren mit einem von G.PFUNDT gemeinsam mit der Fa. S.Brückl, München, entwickelten Gitterspektroskop aufgenommen.

Versuche zu Kap. A

Nachfolgende Belichtungen mit PQ, Benzil bzw. 1.4-Naphthochinon erfolgten durch GWV-Filterglas (s. Tab. 12). Dadurch ist eine selektive Anregung der genannten Dicarbonylverbindungen erzielt. PQ, in Benzol aufgeschlämmt, löste sich im Laufe der Reaktion nach.

A.2.1.1 Photoaddition von PQ an Furocumarine (1a - c) und Furochromone (2a, b); Addukte 4a - c und 5a, b:

Jeweils 1.04 g (5 mMol) PQ und äquimolare Mengen von 1 bzw. 2 in 120 ccm Benzol wurden 3.5 Stdn. belichtet. Nach Auflösen des Chinons entfärbte sich die Lösung in Gegenwart von 1, während in Gegenwart von 2 eine Dunkelfärbung (Chinhydron ?) beobachtet wurde. Die Addukte fielen während der Belichtung nahezu schmelzpunktsrein in Form feiner, blassgelber Niederschläge aus. Einengen der Lösung lieferte weiteres Addukt. Nach Umkristallisieren waren die Addukte farblos bis blaßgelb und schmolzen unter Zersetzung (Tab. 13).

Tab. 13: Dargestellte Addukte 4a - c und 5a, b

Addukt	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)[a]		Analysen C	H	OCH_3
4a	61.5	230-232 (DMF)	$C_{25}H_{14}O_5$ (394.4)	Ber.	76.14	3.58	-
				Gef.	76.35	3.44	-
4b	74.5	223-226 (Dioxan)	$C_{26}H_{16}O_6$ (424.4)	Ber.	73.58	3.80	7.31
				Gef.	73.63	3.78	7.20
4c	66	235-238[b] (DMF)	$C_{26}H_{16}O_6$ (424.4)	Ber.	73.58	3.80	7.31
				Gef.	73.64	3.91	6.95
5a	69	223-225 (Aceton)	$C_{27}H_{18}O_6$ (438.4)	Ber.	73.96	4.14	7.08
				Gef.	74.20	4.07	6.98
5b	70	218-220 (Aceton)	$C_{28}H_{20}O_7$ (468.4)	Ber.	71.79	4.30	13.25
				Gef.	71.74	4.45	13.45

a) Das Molekulargewicht von 4c und 5a wurde massenspektrometrisch zu 424 bzw. 438 bestimmt+).

b) Lit. [139]: Schmp. 230° (Zers.) aus Nitrobenzol

A.2.1.2 Photoaddition von PQ an Cumaron; Addukt 6:
s. unten A.2.2.1.1

A.2.2.1.1 Photoaddition von PQ an Cumaron, Isocumarin und Thionaphthen-1.1-dioxid; Addukte 6 - 8:

1.04 g (5 mMol) PQ und 20 mMol des Olefins in 120 ccm Benzol wurden 3 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Aufkochen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel (s. Tab. 14) blieb das Addukt zurück bzw. fiel beim Abkühlen über Nacht aus. Umkristallisieren aus den in Tab. 14 angegebenen Lösungsmitteln unter Zusatz von Aktivkohle lieferte farblose bis blaßgelbe Kristalle, die unter Zers. schmolzen.

+) Herrn Dr. W. Roth, Organisch-Chemisches Institut der Univ. Köln sei für die Messungen gedankt.

Tab. 14: Dargestellte Addukte 6 - 8

Addukt	aufgekocht mit	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol-Gew.) a)		C	H	S
6	PÄ	80	171-175 (MeOH)	$C_{22}H_{14}O_3$ (326.3)	Ber.	80.97	4.32	-
					Gef.	80.90	4.27	-
7	PÄ u. MeOH	74	194-198 (Aceton/PÄ)	$C_{23}H_{14}O_4$ (354.3)	Ber.	77.96	3.98	-
					Gef.	77.69	3.84	-
8	MeOH	8	237-240 (Aceton)	$C_{22}H_{14}O_4S$ (374.3)	Ber.	70.58	3.77	8.55
					Gef.	70.55	3.75	8.43

a) Mol.-Gew. osmometr. bestimmt 6: 328 (in Benzol), 7: 359 (in Benzol), 8: 359 (in Acetonitril)

A.2.2.1.2 Photoaddition von PQ an Inden+), Addukte 9 und 11:

Eine Lösung von 1.04 g (5 mMol) PQ und 5.8 g (50 mMol) Inden in 100 ccm Benzol wurde 1.5 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit 100 ccm PÄ schieden sich 420 mg (26 %) gelbe Kristalle 9 ab, Schmp. 174° (Zers.) aus Xylol/Äther.

$C_{23}H_{16}O_2$ (324.4) Ber. C 85.16 H 4.97
Gef. C 85.13 H 4.95
Mol.-Gew. 326 (osmometr.in Benzol)

Nach Abziehen des Petroläthers lieferte die Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 mit Benzol 210 mg (13 %) Kristalle von 11, Schmp. 163-165° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{16}O_2$ (324.4) Ber. C 85.16 H 4.97
Gef. C 85.19 H 4.87

A.2.2.1.3 Photoaddition von PQ an 2.2-Dimethylchromen-(3), Addukte 10 und 12:

1.04 g (5 mMol) PQ und 3.21 g (20 mMol) 2.2-Dimethylchromen-(3) in 100 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet.

+) Die Reaktion wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. PFUNDT durchgeführt.

Nach Abziehen des Benzols lieferte der Rückstand aus Äthanol oder Methanol 0.70 g (38%) 10 vom Schmp. 180-186°. Aus MeOH farblose Kristalle, Schmp. 184-187° (Zers.).

$C_{25}H_{20}O_3$ (368.4) Ber. C 81.50 H 5.47
Gef.: C 81.68 H 5.53
Mol.-Gew. 362 (osmometr. in Benzol)

A.2.2.2.1 Photoaddition von PQ an 2-Phenylcumaron, Addukte 13 und 15:

1.04 g (5 mMol) PQ und 1.94 g (10 mMol) 2-Phenylcumaron in 120 ccm Benzol wurden 3 Stdn. belichtet; danach war die Lösung gelb. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand mit 50 ccm Äther versetzt. Der unlösliche Anteil ergab aus Aceton/PÄ 730 mg (36%) farblose Kristalle (13), Schmp. 205-208° (Zers.).

$C_{28}H_{18}O_3$ (402.4) Ber. C 83.56 H 4.51
Gef. C 83.41 H 4.39

Die äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand auf Silikagel chromatographiert. Die Elution mit Cyclohexan/PÄ (2:1) ergab 1.02 g 2-Phenylcumaron, mit Cyclohexan 750 mg (37 %) 15 und mit Benzol 160 mg PQ. 15 ergab aus Aceton/PÄ (Aktivkohle) farblose Kristalle, Schmp. 153-156°.

$C_{28}H_{18}O_3$ (402.4) Ber. C 83.56 H 4.51
Gef. C 83.76 H 4.61
Mol.-Gew. 410 (osmometr. in Benzol)

A.2.2.2.2 Photoaddition von PQ an 3-Phenylisocumarin, Addukte 14 und 16:

1.04 g (5 mMol) PQ und 2.22 g (10 mMol) 3-Phenylisocumarin in 100 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Gegen Ende der Belichtung fielen 1.25 g 16 als farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Einengen der Lösung zur Hälfte und Verdünnen mit 50 ccm Äther ergaben weitere 280 mg 16 (zusammen 1.53 g, 71%), Schmp. 303° (aus Aceton) (Lit. [138]: 270° (Zers.) aus Xylol).

$C_{29}H_{18}O_4$ (430.4) Ber. C 80.92 H 4.22
Gef. C 80.64 H 4.15
Mol.-Gew. 426 (kryoskop.in Campher)

Abziehen der Lösungsmittel und Versetzen mit Äther ergaben 290 mg 14. Aus der äther. Lösung erhielt ich durch Chromatographie auf Silikagel/Benzol 1.19 g 3-Phenylisocumarin, 60 mg 14 (zusammen 350 mg, 16%) und 30 mg PQ. 14 lieferte aus Methanol fast farblose Kristalle, Schmp. 203-206° (Zers.).

$C_{29}H_{18}O_4$ (430.4) Ber. C.80.92 H 4.22
Gef. C 80.63 H 4.30
Mol.-Gew. 423 (osmometr. in Benzol)

A.2.2.2.3 Photoaddition von PQ an 5-Methylphenanthrofuran, Addukt 17:

Eine Lösung von 416 mg (2 mMol) PQ und 464 mg (2 mMol) 5-Methylphenanthrofuran in 100 ccm Benzol wurde 16 Stdn. belichtet. Abziehen des Benzols, Versetzen des Rückstands mit MeOH und Umkristallisieren des unlöslichen Anteils aus Xylol ergab 10 mg gelbe Kristalle von 17, Schmp. > 350° (aus Nitrobenzol), Lit. [103] > 260°.

A.2.2.3.1 Photoaddition von PQ an Furan, 2-Methylfuran und 2.3-Dihydrofuran, Addukte 18, 19 und 21:

Nach der Belichtung von 1.04 g (5 mMol) PQ in 100 ccm Olefin wurde das unumgesetzte Olefin bei 30° abgezogen und der Rückstand entweder aus Methanol (18, 19) oder nach Chromatographie (Al_2O_3/Benzol) aus Methanol/Wasser (21) umkristallisiert. Die erhaltenen Addukte sind farblos (Tab.15).

Tab. 15 Dargestellte Addukte 18, 19 und 21

Addukt	Belicht.-Dauer (Stdn.)	% Ausb.	Summenformel Schmp.[a]		Mol.-Gew.[b]	Analysen C	H
18	4	28[c]	$C_{18}H_{12}O_3$	Ber.	276.3	78.25	4.38
			189-192	Gef.	282	78.55	4.35
19	1.5	26	$C_{19}H_{14}O_3$	Ber.	290.3	78.60	4.85
			169-175	Gef.	292	78.92	5.04
21	2.5	11	$C_{18}H_{14}O_3$	Ber.	278.3	77.68	5.07
			120-123	Gef.	278	77.90	4.99

a) 18 und 19 zersetzen sich in der Nähe ihrer Schmelzpunkte unter Bildung von PQ, während 21 bis 250° stabil ist.

b) Osmometr. in Benzol.

c) Durch Chromatographieren des Rückstandes nach Abziehen des Furans auf Florisil/Cyclohexan konnte 18 zu 48% erhalten werden.

A.2.2.3.2 Hydrierung von 18 zu 21:

Katalytische Hydrierung (Raney-Nickel) von 32 mg 18 in 4 ccm Dioxan lieferte nach Aufnahme von 1.2 Mol H_2, Filtrieren, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 20 mg 21, Schmp. und Misch-Schmp. 120-123°, IR-Spektren übereinstimmend.

A.2.2.3.3 Photoaddition von PQ an 2.5-Diphenylfuran, Addukt 20:

1.04 g (5 mMol) PQ und 2.2 g (10 mMol) 2.5-Diphenylfuran in 120 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit 50 ccm MeOH lieferte der unlösliche Anteil aus Äther/PÄ 730 mg (34 %) fast farblose Kristalle von 20, Schmp. 129-130°.

$C_{30}H_{20}O_3$ (428.5) Ber. C 84.09 H 4.71
Gef. C 83.87 H 4.63
Mol.-Gew. 413 (osmometr.in Benzol)

A.2.2.4.1 Photoaddition von PQ an 1.4-Dioxen, Addukte 22 und 23:

1.04 g (5 mMol) PQ und 1.29 g (15 mMol) 1.4-Dioxen in 100 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet, dabei fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben fast farblose Kristalle, die nach ihrem NMR-Spektrum aus einer 1.35 : 1 Mischung von 22 und 23 bestanden. Nach wiederholtem Extrahieren mit kochendem Äther blieb eine an 23 angereicherte Fraktion ungelöst zurück. Umkristallisation aus Aceton lieferte 23 als farblose Kristalle, die ab 196° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79
Gef. C 73.37 H 4.83

Die ätherische Lösung lieferte bei Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol/Chloroform (1:1) 22, farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 212-214°.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79
Gef. C 73.35 H 4.80

A.2.2.4.2 Photoaddition von PQ an Vinylencarbonat, Addukt 24:

1.04 g (5 mMol) PQ und 1.73 g Vinylencarbonat in 100 ccm Benzol wurden 2 Stdn, belichtet, dabei fielen 1.12 g von 24 als feinkristalliner farbloser Niederschlag aus. Eindampfen der Mutterlauge und Versetzen des Rückstandes mit 15 ccm Chloroform ergab weitere 60 mg von 24 (zusammen 1.18 g, 80 %), Schmp. 242-245° (Zers.)

$C_{17}H_{10}O_5$ (294.3) Ber. C 69.39 H 3.43
Gef. C 69.10 H 3.31
Mol.-Gew. 277 (kryoskop.in Campher)

A.2.2.5.1 Photoaddition von PQ an Äthylvinyläther; Addukt 25:

Eine Lösung von 1.04 g (5 mMol) PQ in 100 ccm Äthylvinyläther wurde 1.5 Stdn. belichtet. Chromatographie des Rückstandes nach Abziehen des unumgesetzten Vinyläthers an Al_2O_3 mit Benzol ergab 0.87 g (62%) 25, Schmp. 58-62° (aus Methanol/Wasser)

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75
Gef. C 76.95 H 5.71
Mol.-Gew. 283 (osmometr. in Benzol)

A.2.2.5.2 Photoaddition von PQ an Phenylvinyläther; Addukt 26:

1.04 g (5 mMol) PQ und 2.4 g (20 mMol) Phenylvinyläther in 50 ccm Benzol wurden 2 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols lieferte der Rückstand aus PÄ 780 mg (48%) 26, Schmp. 112-116°. Aus Methanol/Wasser oder Aceton/PÄ farblose Kristalle, Schmp. 118-120°.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91
Gef. C 80.54 H 5.01
Mol.-Gew. 326 (kryoskop.in Campher)

A.2.2.5.3 Photoaddition von PQ an Äthylvinylsulfid; Addukt 27:

Nach einstündiger Belichtung von 1.04 g (5 mMol) PQ und 1.76 g (20 mMol) Äthylvinylsulfid in 100 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Florisil mit Cyclohexan/Benzol (4:1) chromatographiert. Man erhielt 1.02 g (69%) 27, farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 81-83°.

$C_{18}H_{16}O_2S$ (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 S 10.80
Gef. C 72.85 H 5.56 S 10.71
Mol.-Gew.286 (osmometr.in Benzol)

Weiteres Eluieren mit Benzol/Chloroform lieferte 300 mg (21 %) gelbliches kristallines Additionsprodukt, Schmp.

106-111° (aus Petroläther, 50-70°) ν_{OH} 3485/cm, $\nu_{C=O}$ 1685/cm.

$C_{18}H_{16}O_2S$ (296.3)	Ber.	C 72.96	H 5.44	S 10.80
	Gef.	C 73.02	H 5.44	S 10.78

Die Struktur dieser Substanz muß bis zu näherer Untersuchung offen bleiben.

A.2.2.5.4 Photoaddition von PQ an Vinylchlorid, Addukte 28 - 31:

In eine Aufschlämmung von PQ (1.04 g, 5 mMol) in Benzol (70 ccm) wurde bei -15° bis zur Sättigung Vinylchlorid eingeleitet, (Volumenzunahme auf 110 ccm). Nach 1.6 Stdn. Belichtung bei ca. -10° hatte sich das PQ gelöst; die Lösung war nur noch schwach gelb und roch nach HCl. Feuchtes pH-Papier färbte sich über der Lösung rot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 30 ccm Äther versetzt und kurz aufgekocht, dabei schieden sich 190 mg nahezu schmelzpunktreines 30 ab. Nach Eindampfen des Äthers und anschließendem Chromatographieren an Florisil mit Petroläther (60-80°) wurden zunächst 420 mg 28 und mit Petroläther/Cyclohexan weitere 220 mg 30 (zusammen 410 mg) erhalten. Erst mit Benzol/Chloroform ließen sich 29 und 31 eluieren. Nach Aufkochen mit 15-20 ccm Äthanol blieben 22 mg 31 ungelöst. Aus der Lösung ließen sich 280 mg 29 gewinnen. Die Substanzen waren nach Umkristallisieren farblos (Tab. 16).

Tab. 16: Dargestellte Addukte 28 - 31

Addukt	% Ausb.	umkr. aus	Summenformel Schmp.		Mol.Gew. a)	Analysen C	H	Cl
28	31	PÄ (100-140°)	$C_{16}H_{11}ClO_2$	Ber.	270.7	71.00	4.10	13.08
			168-170	Gef.	278	71.47	3.97	12.73
29 b	21	Äthanol	$C_{16}H_{11}ClO_2$	Ber.	270.7	71.00	4.10	13.08
			144-145	Gef.	271	70.95	4.06	12.95
30	37	Xylol	$C_{30}H_{18}O_4$	Ber.	442.5	81.44	4.10	-
			348-349	Gef.	414	81.85	4.25	-
31	2	DMF	$C_{30}H_{18}O_4$	Ber.	442.5	81.44	4.10	-
			278-279 (Zers.)	Gef.	464	81.53	4.04	-

a) osmometr. in Benzol
b) oberhalb 190° Zersetzung unter Grünfärbung

A.2.2.5.5 Photoreaktion von PQ mit 28; Bildung von 30 und 31:

416 mg (2 mMol) PQ und 540 mg (2 mMol) 28 in 40 ccm Benzol wurden 1.5 Stdn. belichtet. Die Lösung (nach HCl riechend, feuchtes pH-Papier färbte sich über der Lösung rot) wurde mit 3%iger $NaHCO_3$-Lösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Abziehen des Benzols und Versetzen mit Äther sowie weitere Aufarbeitung wie unter A.2.2.5.4 ergaben 166 mg unumgesetztes 28, 260 mg 30 und 40 mg 31. Gesamtausbeute 65% bezogen auf eingesetztes 28.

A.2.2.5.6 Belichtung von PQ mit 29:

Eine Belichtung wie unter A.2.2.5.5 mit 29 statt 28 lieferte neben grün gefärbten öligen Substanzen ca. 40 % unumgesetztes 29.

A.2.2.5.7 Austausch des Chlors an 28; Bildung von 25, 27 und 32:

Jeweils 150 mg 28 wurden mit:

a) 20 ccm 1n äthanolischer KOH-Lösung
b) 20 ccm 10 molarer methanolischer Natriummethylat-Lösung
c) einer Lösung von ca. 5 g Natriumäthylmercaptid in 50 ccm Äther/Äthylmercaptan (10:1)

auf Wasserbad unter Rückfluß 5 Stdn. gekocht.
Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen des Chloroforms wurde wie folgt weiter aufgearbeitet: Chromatographie von (a) an Al_2O_3 mit Benzol ergab 70 mg 25, das mit der photochemisch dargestellten Verbindung identisch war. Aus (b) erhielt man nach Umkristallisieren aus Petroläther (100-140°) 100 mg farblose Kristalle von 32, Schmp. 104-106°.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30
Gef. C 76.45 H 5.33
Mol.-Gew. 271 (osmometr. in Benzol)

Durch Chromatographie von (c) an Florisil mit Cyclohexan erhielt man nach Umkristallisation aus Methanol 110 mg 27 (identisch mit der photochemisch dargestellten Verbindung).

A.2.2.5.8 Photoisomerisierung von 30 zu 33:

Eine Lösung von 100 mg 30 in 75 ccm Benzol wurde 5 Stdn. durch Jenaer Glas belichtet; dabei fielen 70 mg 33 als kristalliner Niederschlag aus. Weitere 15 mg 33 wurden aus der Mutterlauge nach Eindampfen und Versetzen mit Äther erhalten (Ausb. 85 %).

33 kristallisierte aus Dioxan oder Xylol in Form farbloser Kristalle, die bei 359-361° schmelzen, wobei 30 teilweise rückgebildet wird (UV-spektroskopisch nachgewiesen).

$C_{30}H_{18}O_4$ (442.5) Ber. C 81.44 H 4.10
Gef. C 81.47 H 3.88
Mol.-Gew. 442 (massenspektroskop.)

Beim Erhitzen von 10 mg 33 30 min. auf 330° trat zu ca. 30 % Rückbildung von 30 ein (UV-spektroskopisch analysiert). Der oben angegebene Schmelzpunkt von 33 kann daher einen Mischschmelzpunkt dieser Verbindung und 30 darstellen.

A.2.2.5.9 Photoaddition von PQ an Tetraphenyldioxin; Addukt 34:

208 mg (1 mMol) PQ und 776 mg (2 mMol) Tetraphenyl-1.4-dioxin in 50 ccm Benzol wurden eine Stunde belichtet. Die Aufarbeitung durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Cyclohexan/Benzol (3:1) ergab 550 mg (92%) 34, Schmp. 213-215° (aus PÄ, 100-140°)

$C_{42}H_{28}O_4$ (596.7) Ber. C 84.54 H 4.73
Gef. C 83.93 H 4.96
Mol.-Gew. 598 (osmometr. in Benzol)

A.2.2.5.10 Photoisomerisierung von 34 zu 35:

48 mg 34 in 4 ml Benzol wurden auf einer optischen Bank durch Glasoptik (undurchlässig oberhalb 33 000/cm) 8 Stdn. belichtet. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung erhielt man nach Abziehen des Benzols durch Umkristallisieren aus Xylol 42 mg (87%) farblose Kristalle 35 vom Schmp. 288-290°. Das UV-Spektrum der Schmelze weist auf teilweise Rückbildung von 34 hin.

$C_{42}H_{28}O_4$ (596.7) Ber. C 84.54 H 4.73
Gef. C 84.16 H 4.57
Mol.-Gew. 596 (massenspektrometrisch)

A.2.3.1.1 Photoaddition von Benzil an Xanthotoxin (1c); Addukt 36:

2.1 g (10 mMol) Benzil und 1.08 g (5 mMol) 1c in 120 ccm Benzol wurden 10 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Anreiben des Rückstandes mit jeweils ca. 30 ccm Äther und Methanol verblieben 900 mg 36, Schmp. 240-250°. Die Mutterlaugen wurden gesammelt, eingedampft und an Silikagel chromatographiert. Elution mit Cyclohexan/Benzol (1:1) lieferte 950 mg nicht umgesetztes Benzil und mit Benzol 450 mg 1c. Mit Chloroform/Benzol wurden weitere 250 mg 36 erhalten, Schmp. 253-254°. Gesamtausb. an 36 1.15 g (94%).

$C_{26}H_{18}O_6$ (426.4) Ber. C 73.34 H 4.26 1 OCH_3 7.28
Gef. C 73.20 H 4.19 OCH_3 7.65
Mol.-Gew. 446 (kryoskop. in Campher)

A.2.3.1.2 Photoaddition von Benzil an Visnagin (3a); Addukt 37:

2.1 g (10 mMol) Benzil und 0.575 g (2.5 mMol) 3a wurden 10 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols wurde der Rückstand mit ca. 20 ccm Äther angerieben; es schieden sich 0.62 g 37 ab (56%), Schmp. 227-231°. Chromatographie der äther. Phase an Silikagel mit Cyclohexan/Benzol (1:1) lieferte 1.4 g Benzil.

$C_{27}H_{20}O_6$ (440.4) Ber. C 73.63 H 4.58 1 OCH_3 7.05
Gef. C 73.55 H 4.53 OCH_3 6.95
Mol.-Gew. 468 (kryoskop. in Campher)

A.2.3.2.1 Photoaddition von 1.4-Naphthochinon an Xanthotoxin (1c); Addukt 38:

Nach 3stdg. Belichtung von 395 mg (2.5 mMol) 1.4-Naphthochinon und 540 mg (2.5 mMol) 1c in 50 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Florisil chromatographiert. Die Elution mit Benzol lieferte 160 mg 1.4-Naphthochinon, mit Benzol/Chloroform (9:1) 362 mg 1c

und mit steigendem Chloroformanteil 230 mg 38 (75 % bez. auf umgesetztes 1c). Zum Schluß wurden ca. 5 mg dimeres 1.4-Naphthochin (Schmp. 235-240°) mit Chloroform eluiert. Umkristallisieren von 38 aus Aceton/Äther ergab blaßgelbe Kristalle, Schmp. 158-161°.

$C_{22}H_{14}O_6$ (374.3) Ber. C 70.58 H 3.77
Gef. C 70.90 H 3.47
Mol.-Gew. 355 (osmometr. in Benzol)

A.2.3.2.2 Photoaddition von 1.4-Naphthochinon an Visnagin (3a); Addukt 39:

395 mg (2.5 mMol) 1.4-Naphthochinon und 575 mg (2.5 mMol) 3a in 50 ccm Benzol wurden 3 Stdn. belichtet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels und Versetzen des Rückstandes mit Äther verblieben 730 mg kristalliner Substanz, von denen 120 mg dimeres Naphthochinon chloroform-unlöslich waren, Schmp. 240-244° (identisch mit einer authent. Probe, erhalten durch Belichtung von Naphthochinon in Benzol). Die Chloroform-Lösung enthielt 610 mg (65%) 39, Schmp. 159-162° (aus Methanol)

$C_{23}H_{16}O_6$ (388.4) Ber. C 71.13 H 4.15
Gef. C 70.99 H 3.70
Mol.-Gew. 365 (osmometr.in Benzol)

A.2.3.2.3 Photoaddition von 1.4-Naphthochinon an Styrol; Addukt 40:

Nach 3 stdg. Belichtung benzolischer Lösung (100 ccm) von 1.4-Naphthochinon (1.58 g, 10 mMol) und Styrol (2.08 g, 20 mMol) und Abziehen des Lösungsmittels ergab die Chromatographie des Rückstandes an Florisil mit Benzol 0.4 g 1.4-Naphthochinon und mit 10% Chloroform/Benzol 1.1 g 40, Schmp. 92-117°; nach Umkristallisieren aus PÄ (100-120°), Schmp. 121-123°.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38
Gef. C 82.12 H 5.14
Mol.-Gew. 258 (osmometr. in Benzol)

A.2.4 Photoaddition von Benzophenon an Visnagin (3a); Addukt 41:

Eine Lösung von 0.575 g (2.5 mMol) 3a und 3.64 g (20 mMol) Benzophenon in 100 ccm Benzol wurde 20 Stdn. durch Filter-Lösung (Nr.9 nach Rappoldt) belichtet. Die Lösung färbte sich schnell gelb und war nach einer Stde. rotorange. Beim Abbrechen der Belichtung war die Lösung wieder heller. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Petroläther aufgekocht. Der unlösliche Rest, 0,75 g (72 %), lieferte aus Benzol/Petroläther farblose Kristalle von 41, Schmp. 181-186°.

$C_{26}H_{20}O_5$ (412.4) Ber. C 75.71 H 4.89 1 OCH_3 7.52
Gef. C 75.40 H 4.79 OCH_3 7.85
Mol.-Gew. 411 (kryoskop.in Campher)

A.2.5.1 γ-Bestrahlung von PQ mit Xanthotoxin (1c) in Benzol:

Im Innenfeld der ^{60}Co-Quelle wurde PQ (1.04 g, 5 mMol) mit 1c (1.08 g, 5 mMol) in 100 ccm Benzol 30 Stdn. bestrahlt. Dabei fielen gelbe Kristalle aus. Nach Waschen mit Benzol und Aceton; 80 mg, Schmp. 233-236°(Zers.). Nach Umkristallisieren aus DMF: Schmp. 234-236° (Zers.), IR-Spektrum mit dem von 4a identisch.

A.2.5.2 γ-Bestrahlung von PQ mit Vinylencarbonat in Benzol:

1.04 g (5 mMol) PQ und 1.73 g (20 mMol) Vinylencarbonat in 100 ccm Benzol wurden 15 Stdn. im Außenfeld (Stellung A) der Co^{60}-Quelle bestrahlt. Beim Anreiben der Lösung fielen 0.4 g 24 aus. Die Mutterlauge lieferte beim Einengen weitere 0.31 g 24 (zusammen 0.71 g, 48%), Schmp. 242-246°; Substanz identisch mit dem Produkt der Photoreaktion.

A.2.5.3 γ-Bestrahlung von PQ mit 2.2-Dimethylchromen-(3) in Benzol:

Nach 20 Stdn. Bestrahlung (Stellung A) von 1.04 g (5 mMol) PQ und 1.6 g (10 mMol) 2.2-Dimethylchomen-(3) in 100 ccm Benzol und anschließend Abdestillieren des Lösungsmittels ergab die Chromatographie des Rückstandes an Florisil mit Cyclohexan/Benzol 210 mg (16%) 12 und mit Benzol 520 mg (38%) 10. Beide Verbindungen waren mit den Photoprodukten identisch (Schmp., IR- und UV-Spektren).

A.2.5.4 γ-Bestrahlung von PQ mit Äthylvinyläther in Benzol:

1.04 g (5 mMol) PQ und 10 ccm Äthylvinyläther in 90 ccm Benzol wurden im Innenfeld der ionisierenden Strahlungsquelle 45 Stdn. eingesetzt. Die Chromatographie an Al_2O_3/Benzol ergab ca. 40 mg öliger Substanz: Identische IR- und UV-Spektren mit denen von 25.

A.2.5.5 γ-Bestrahlung von PQ mit Styrol; Addukt 43:

1.04 g (5 mMol) PQ in 100 ccm frisch destilliertem Styrol wurden 340 Stdn. bei einer Entfernung von 95 mm von Außentubus der ^{60}Co-Quelle (Stellung B) bestrahlt. Nach Abziehen des überschüssigen Styrols ergab die Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 mit Benzol 0.815 g (51%) von dem SCHÖNBERG-Addukt 43, Schmp. 127-128° (aus PÄ, 100-140°); identisch mit einer authentischen Probe [140].

A.3.2.2 Reduktion des Adduktes PQ/Cumaron (6) zum Alkohol 45:

0.9 g 6 in 20 ccm Dioxan wurden mit einer Lösung von 70 mg $NaBH_4$ in 9 ccm Methanol und 1 ccm n/10 NaOH langsam versetzt. Nach 20 Min. Rühren wurden die Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Verjagen des Äthers und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser lieferten 450 mg (50 %) farblose Kristalle von 45, Schmp. 152-156° (Zers.). ν_{OH} 3413/cm.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91 akt. H 0.31
Gef. C 80.41 H 4.79 akt. H 0.32

A.3.2.3.1 Thermische Spaltung von 6:

a) eine 10^{-2} m Lösung von 6 in Benzol wurde im auf 170° geheizten Einspritzblock eines Perkin-Elmer-Gaschromatographen PE 116 zersetzt. 90% des im Addukt befindlichen Cumarons konnte nachgewiesen und durch Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Cumaron identifiziert werden.

b) 40 mg 6 wurden 10 Min. auf 165° erhitzt; nach Extraktion mit PÄ verblieben 24 mg (94%) PQ.

A.3.2.3.2 Säurekatalysierte Spaltung von 6:

60 mg 6 in 10 ccm Dioxan wurden mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure 40 Min. auf 70° erwärmt. Man engte bei 40° i.Vak. ein und verdünnte mit Wasser. Nach Extrahieren mit Chloroform und Eindampfen der Lösung verblieb ein Rückstand, der in 80-proz. MeOH aufgenommen wurde. Beim Einengen und Abkühlen fielen 30 mg (78 %) PQ vom Schmp.205-208° aus.

A.3.2.3.3 Säurekatalysierte Spaltung von 13:

57 mg 13 wurden in 3 ccm Benzol 1 Min, mit über konz. Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff begast. Die Lösung färbte sich sofort orange; es fielen Kristalle von PQ aus. Nach einer Stde. wurde mit 10 ccm PÄ versetzt und über Nacht bei -10° stehengelassen. Abfiltrieren des Bodenkörpers lieferte 29 mg (98%) PQ, Schmp. 204-208°. Eindampfen des Filtrats und Versetzen mit kaltem Methanol ergaben 26 mg (94%) 2-Phenylcumaron, Schmp. 116-119°.

Eine Lösung von 40 mg 13 in 2 ccm Dioxan wurde nach Versetzen mit 2 Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. auf 70° gehalten und dann mit Wasser verdünnt. Die ausgefallenen Kristalle wurden in Benzol/PÄ (1:4) aufgenommen und die Komponenten wie oben getrennt. Ausb. 19 mg (98%) 2-Phenylcumaron und 20 mg (96%) PQ.

Versuche zu Kap. B

B.2.1.1.1 Belichtung von 1c im festen Zustand und in erstarrten Lösungen:

a) Fein gepulvertes aus Äthanol umkristallisiertes 1c (300 mg) wurde 10 Stdn. zwischen Glasplatten (0.5 mm Schichtdicke) durch Jenaer Glas belichtet. Die Substanz war danach vollständig methanol-löslich und zeigte den Schmelzpunkt von 1c (144-6°).

b) 100 ccm 0.1 m Lösungen von 1c in Benzol bzw. Eisessig wurden bei -20° 20 Stdn. belichtet. Beim Abtauen war die Lösung klar. Nach Eindampfen verblieb unverändertes 1c (Löslichkeit und Schmp.)

B.2.1.1.2 Photopolymerisation von Visnagin:

Eine Suspension von 2 g 3a (aus Aceton umkristallisiert und fein gepulvert) in 200 ccm Wasser wurde 25 Stdn. durch Solidex-Glas belichtet. Abfiltrieren und Waschen mit kochendem Benzol ergab 0.55 g einer amorphen Substanz 61, Schmp. 298 - 302° (Zers.), die in den normalen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

B.2.1.2.1 Photodimerisierung von 1c zu 62:

Eine Lösung von 2.16 g (10 mMol) 1c in 200 ccm Dioxan wurde 100 Stdn. belichtet (Jenaer Glas), wobei ein farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel. Nach Abziehen des Dioxans, Aufkochen des Rückstandes mit ca. 70 ccm Methanol und Abkühlen auf Zimmertemperatur verblieben 540 mg (25%) 62, Schmp. 300-303° (Subl.) (aus Eisessig).

$C_{24}H_{16}O_8$ (432.4) Ber. C 66.67 H 3.73
Gef. C 66.57 H 3.90
Mol.-Gew. 450 (kryoskop. in Campher)

Eine Belichtung von 1c in Benzol unter sonst gleichen Bedingungen wie oben ergab 50 mg (ca. 2%) 62.

2.16 g (10 mMol) 1c und 9.1 g (50 mMol) Benzophenon in 200 ccm Benzol wurden wie oben 12 Stdn. belichtet. Dabei fielen 840 mg 62 aus. Abziehen des Lösungsmittels und Extrahieren des Rückstandes mit PÄ (3 x 50 ccm) ergab 9.05 g Benzophenon. Beim Erhitzen des unlöslichen Anteils mit 20 ccm Benzol verblieben weitere 430 mg 62 (zusammen 1.27 g (59%)).

B.2.1.2.2 Ozonabbau von 62; Bildung von 63:

230 mg von 62 in 35 ccm Eisessig wurden 3 Min. mit O_3 (8 g/Stde.) begast. Die Lösung wurde mit 30 ccm 10-proz. H_2O_2 versetzt, über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen und anschließend auf 80° 4 Stdn. erhitzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel ergab der Rückstand mittels Diazomethan/Äther 90 mg cis-trans-cis-Cyclobutantetracarbonsäure-tetramethylester (63), Schmp. 144-146° (identisches IR-Spektrum mit einer authentischen Probe).

B.2.2.1.1 Photoaddition von Cumarinen an Inden; Addukte 64-70:

Die in Tab. 17 aufgeführten Cumarinderivate wurden in Inden bzw. mit Inden in Dioxan durch Jenaer Glas belichtet. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei 70° wurden die Rückstände an Silikagel mit Benzol chromatographiert. Während der Belichtungen mit 44c, Marmesin und 5.6-Benzocumarin verfärbten sich die Lösungen nach orange bis rot.

Während der Belichtung von 1c mit Inden in Dioxan fielen 20 mg 62 aus. Beim nochmaligen Chromatographieren der ersten 100 ccm des Eluats an Silikagel/PÄ wurde Diinden, Schmp. 110°, erhalten (s.Tab.17).

Eine Lösung von 1 g Xanthotoxol (8-Hydroxypsoralen) und 5 ccm Inden in 60 ccm Dioxan wurde 20 Stdn. belichtet. Nach Abziehen der Lösungsmittel verblieb unverändertes Xanthotoxol, Schmp., Misch-Schmp., Dünnschichtchromatogramm und IR-Spektrum.

schen Probe [24], mit Benzol eine polymerartige Substanz (Erweichungsbereich 110-140°) und mit Chloroform weiteres 3a bzw. 3b.

Ausbeute: (in g)	Ansatz mit 3a	3b
Diinden	6.50	6.46
Polymere	0.43	0.50
Furochromon	0.93	0.80

B.2.2.2.2 Unsensibilisierte Dimerisation von Inden in Dioxan:

2.32 g (20 mMol) Inden in 100 ccm Dioxan wurden nach 15 Min. Kochen unter Durchleitung von Argon 20 Stdn. belichtet (Solidex-Glas). Der Rückstand nach Abziehen des Dioxans ergab bei der Chromatographie an Silikagel/PÄ und anschließendem Umkristallisieren aus Äthanol 135 mg Diinden, Schmp. 108-110°; identisch mit dem Produkt der photosens. Reaktion (B.2.2.2.1).

B.2.2.3.1 Photoaddition von Durochinon an Xanthotoxin (1c) Addukt 7:

Nach 5 stdg. Belichtung (GWV-Filterglas) von 0.82 g (5 mMol) Durochinon und 0.54 g (2.5 mMol) 1c in 60 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Silikagel chromatographiert. Eluieren mit Benzol ergab 520 mg Durochinon und 260 mg 1c. Mit Chloroform/Benzol (1:5) wurden 400 mg 7 (81% bez. auf umgesetztes 1c), Schmp. 262-264° (aus Methanol) erhalten.

$C_{22}H_{20}O_6$ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.30
Gef. C 69.10 H 5.06
Mol.-Gew. 366 (osmometr. in Benzol)

B.2.2.3.2 Photoaddition von Durochinon an Visnagin (3a); Addukt 74:

0.82 g Durochinon (5 mMol) und 0.575 g (2.5 mMol) 3a in 60 ccm Benzol wurden durch GWV-Filterglas (Wertheim) 3 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Benzols und Versetzen des Rückstandes mit Äther verblieben 760 mg (77%) 74, Schmp. 216-219° (aus Methanol)

$C_{23}H_{22}O_6$ (394.4) Ber. C 70.04 H 5.62
Gef. C 69.87 H 5.46
Mol.-Gew. 386 (osmometr. in Benzol)

Tab. 17 Dargestellte Addukte 64 - 70

Ansatz Cumarin-derivat (g)	Inden ccm	Dio-xan ccm	Belicht.-dauer (Stdn.)	Addukt Nr. (Ausb.) g	umkrist. aus	Summen-formel (Schmp.)	Analysen	C	H	Mol.-Gew.[a]
1a				64						
(0.47)[b]	65	--	26	(0.4)	Aceton/	$C_{20}H_{14}O_3$	Ber.	79.45	4.67	302.3
(0.47)	4	60	17	(0.5)	PÄ	193-194	Gef.	79.63	4.67	294
(0.50)[c]	5	50	24	(0.63)						
1b				65	Aceton/	$C_{21}H_{16}O_4$	Ber.	75.89	4.85	332.3
(0.3)	4	60	20	(0.1)	Äther	196-198	Gef.	76.13	4.51	328
1c				66						
(1.0)[d]	70	--	20	(0.45)	Benzol/	$C_{21}H_{16}O_4$	Ber.	75.89	4.85	332.3
(1.0)	5	60	25	(0.35)	PÄ	175-177	Gef.	76.21	5.03	311
1e				67	Benzol/	$C_{25}H_{22}O_4$	Ber.	77.70	5.74	386.4
(2.7)	65	--	48	(1.3)	PÄ	146-149	Gef.	77.89	5.72	370
44c				68	Aceton/	$C_{21}H_{18}O_4$	Ber.	75.43	5.43	334.4
(0.4)	50	--	30	(0.41)	PÄ	157-159	Gef.	75.61	5.49	348
Marmesin[e]				69		$C_{23}H_{22}O_4$	Ber.	76.22	6.12	362.4
(1.23)	6	60	20	(1.4)	Benzol	196-198	Gef.	75.89	6.02	382
5.6-Benzo-cumarin				70	MeOH/	$C_{22}H_{16}O_2$	Ber.	84.59	5.16	312.4
(0.12)	2	1	20	(0.11)	H_2O	176-178	Gef.	84.46	5.39	322

a) Kryoskop.in Campher Isoliertes Diinden: b) 130 mg c) 230 mg d) 100 mg

e) Es wurde auf einer optischen Bank durch Glasoptik belichtet.

B.2.2.1.2 Photoaddition von 1c an Äthylvinyläther, Addukt 71:

Eine Lösung von 0.5 g 1c in 200 ccm Äthylvinyläther wurde 100 Stdn. durch Filterlösung (Nr. 9 nach Rappoldt) belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Versetzen mit Äther/PÄ verblieben 650 mg (97%) 71; farblose Prismen aus Äther/Petroläther vom Schmp. 102-103°. Beim weiteren Erhitzen erstarrt die Schmelze in einer anderen Kristallmodifikation (Nadeln, Schmp. 117-9°), die man auch durch schnelles Eindampfen einer ätherischen Lösung von 71 gewinnt.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.3) Ber. C 66.66 H 5.60
Gef. C 66.46 H 5.36
Mol.-Gew. 304 (kryoskop. in Campher)

B.2.2.1.3 Photoaddition von 1c an 1.4-Dioxen; Addukt 72:

Nach 90 Stdn. Belichtung (Jenaer Glas) von 1.08 g (5 mMol) 1c und 1.72 g (20 mMol) 1.4-Dioxen in 120 ccm Benzol und Abziehen des Lösungsmittels ergab die Chromatographie des Rückstandes an Silikagel/Benzol 0.62 g (41%) 72, Schmp. 216-217° (aus Aceton/PÄ).

$C_{16}H_{14}O_6$ (302.3) Ber. C 63.55 H 4.63
Gef. C 63.24 H 4.56
Mol.-Gew. 291 (osmometr.in Benzol)

Während der Belichtung fielen 50 mg Dimeres 1c (62), Schmp. 299-303° aus.

B.2.2.2.1 Photodimerisierung von Inden mittels Furochromone:

5 mMol 3a (1.15 g) bzw. 3b (1.3 g) in 65 ccm Inden wurden 20 Stdn. durch Solidex-Glas belichtet. Nach Abziehen des Indens und Versetzen des Rückstandes mit Äther verblieb etwa 0.5 g des Furochromons unlöslich. Die ätherische Lösung lieferte durch Chromatographie an Silikagel mit PÄ dimeres Inden (Schmp. 110°), identisch mit einer authenti-

Versuche zu Kap. C

Die Belichtungen von Cumarinlösungen erfolgten, wenn nichts anderes angegeben, durch Filter-Lösung Nr.8 nach Rappoldt. Argon wurde 15 Min. lang durch die Lösungen geleitet, wobei (unter Rückfluß) auf ca. 80° erwärmt wurde. Nach Abkühlen wurde die Lösung unter Argon in die Belichtungsapparatur umgefüllt.

C.2.1 und C.2.2 Isolierung der Cumarindimeren 76, 78 und 79:

100 ccm einer 0.5 m Lösung von 75 in Eisessig wurden 60 Stdn. bei 15-20° belichtet. Während der Belichtung fielen 1.15 g eines kristallinen Niederschlags aus, der nach Waschen mit Äther einen Schmelzbereich von 225-245° zeigte. Wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton lieferte zwei scharf schmelzende Fraktionen: 1) 0.5 g (Schmp. 261°, Subl.) und 2) 0.2 g (Schmp. 279-280° unter Sublimation, im zugeschmolzenen Röhrchen bei 261-262°) (76). Die erste Fraktion, die durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig, Äthanol, Pyridin, Aceton und Acetonitril nicht aufgetrennt werden konnte, wurde in 10 ccm 2n NaOH gelöst, mit 12 ccm 2n HCl angesäuert und eine Stde. auf 80° erhitzt. Dabei fielen 0.23 g 79 (Schmp. 200-203°) aus. Nach Umkristallisation aus Aceton Schmp. 204-206°

$C_{18}H_{12}O_4$ (292.4) Ber. C 73.96 H 4.14
Gef. C 73.95 H 4.18
Mol.-Gew. 297 (osmometr. in Benzol)

Die nach Abtrennung von 79 verbliebene Lösung lieferte beim Extrahieren mit Essigester 0.3 g der Säure 78a, Schmp. 115-118° (unter Blasenbildung). Einstündiges Erhitzen auf 100° gab 0.26 g 78 (Schmp. 174-178°; aus Aceton/Wasser Schmp. 179-181°; Misch-Schmp. mit authent. Probe [136] ohne Depression).

Eine 1:1-Mischung von 78 und 79 ergab nach Umkristallisation aus Aceton Kristalle, die scharf bei 261° schmolzen.

C.2.3 und C.2.4 Photodimerisation von Cumarin (75) in 0.5 m Lösungen:

Nach 60 stdg. Belichtung von jeweils 14.6 g 75 in 200 ccm der in Tab. 18 aufgeführten Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck eingedampft und das Photodimerisat durch Wasserdampfdestillation von der Hauptmenge des unumgesetzten 75 befreit. Der Rückstand wurde nach Auflösen in 2 n NaOH (20 ccm/g) mit 2n HCl angesäuert (2-4 ccm Überschuß). Nach 1 stdg. Erwärmen auf 80° wurde der Niederschlag (A) abfiltriert, das Filtrat nach Abkühlen (1 Tag bei 5°) vom Niederschlag (B) getrennt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit $CHCl_3$ extrahiert: organ. Phase C, wässr. Phase D.

Nach Waschen des Niederschlags B mit $CHCl_3$ erhielt man die Hauptmenge von 78a in reiner kristalliner Form, die nach 1 stdg. Erhitzen auf 100° zu 78 vom Schmp. 178-180° lactonisiert. Die Chloroform-Lösung wurde mit $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt und die organ. Phase mit C vereint, die wässr. mit D.

Ansäuern von C mit konz. HCl und Extrahieren mit Essigester ergab wenig von der Säure 78a, die thermisch (1 Stde. bei 100°) zum Dimeren 78 dehydratisiert und mit wenig kaltem Äther gewaschen wurde, Schmp. 172-177°. D enthält kleine Mengen von 79 sowie von Cumarin, die nach Eindampfen und Aufnehmen des Cumarins in Äther/PÄ (1:1) getrennt wurden.

Nach Erwärmen des Niederschlags A mit Benzol (20 ccm (20 ccm/g) und Abkühlen auf 5-10° blieb das fast reine 76 ungelöst, Schmp. 270-177° (aus Aceton Schmp. 279-280°). Eindampfen des Filtrats ergab das Dimere 79 vom Schmp. 195-199°. Chromatographie der beiden Fraktionen von 79 an Florisil mit Benzol/Chloroform (4:1) lieferte 90-95% der aufgetragenen Substanzmenge als reines 79, Schmp. 204-206°. Der Schmelzpunkt erhöht sich nach Umkristallisieren aus Aceton nicht weiter.

Tab. 18 Photodimerisation von 14.6 g 75 in 200 ccm verschiedener Lösungsmittel (0.5 m)

Lösungsmittel	Temp. [°C] (± 3°)	Cumarin-Umsatz [%]	gebildete Dimeren [g] 76	78	79
Ameisensäure	15	60.8	5.71	1.42	1.75
Äthylenglykol	35	38.6	3.33	1.23	1.08
Äthanol	10	8.8	0.73	0.28	0.27
Äthanol	15	8.4	0.66	0.29	0.27
Äthanol	35	6.8	0.49	0.27	0.23
Äthanol	65	5.1	0.29	0.27	0.18
Isopropanol	35	7.1	0.43	0.35	0.26
Eisessig	15	15.2	0.56	1.04	0.62
Chloroform	15	10.5	0.06	1.40	0.07
Dioxan	15	4.4	0.03	0.56	0.03
Benzol	15	4.7	0.03	0.62	0.02

C.2.5 Photodimerisation von Cumarin (75) in 0.01 m Lösungen:

Je 1.16 g 75 in 800 ccm Eisessig, Äthanol bzw. Benzol wurden wie oben 40 Stdn. bei 15-20° belichtet. Die Ausbeuten an 76 und 79 lagen in allen drei Lösungsmitteln unter 10 mg und konnten daher nicht genau bestimmt werden. 410, 90 bzw. 200 mg 78 wurden isoliert.

C.2.6 Photodimerisation von Cumarin (75) in erstarrten Lösungen:

Bei -15° wurden je 100 ccm erstarrter Lösung von 75 20 Stdn. durch Jenaer Glas belichtet. Die Aufarbeitung wie unter C.2.3 lieferte die in der Tabelle angegebenen Mengen an Dimeren. Die entsprechenden Werte bei der Belichtung unter gleichen Bedingungen in flüssiger Phase bei +15° sind in Klammern eingesetzt.

Tab. 19 Photodimerisation von 75 in erstarrten Lösungen

Lösungsmittel	Konz. [Mol/l]	Cumarin-Umsatz [%]	gebildete Dimeren [g] 76	78	79
Dioxan	0.5	21.2 (4.5)	1.37 (0.008)	0.19 (0.31)	-- (0.007)
Eisessig	0.5	24.2 (14.0)	1.59 (0.24)	0.19 (0.51)	-- (0.27)
Eisessig	0.1	43.1	0.55	0.08	--
Benzol	0.1		nicht nachweisbar		

Literaturverzeichnis

1 ABRAHAM, R.J. J. chem. Soc. 256 (1965)

2 ABRAHAM, R.J. und H.J. BERNSTEIN
Canad. J. Chem. 39, 216 (1961)

3 ABRAHAM, R.J. und K.G.R. PACHLER
Mol. Phys. 7, 165 (1964)

4 ABU-MUSTAFA, E.A. und M.B.E. FAYEZ
J. org. Chem. 26, 161 (1961)

5 ALTONA, C. Dissertat., Univ. Leiden 1964

6 ANET, R. Chem. and Ind. 897 (1960);
Canad. J. Chem. 40, 1249 (1962)

7 ARNOLD, D.R., R.L. HINMAN und A.H. GLICK
Tetrahedron Letters 1425 (1964)

8 ARVENTI, B.I. Bull. Soc. chim. France 598 (1936)

9 BADDAR, F.G., S. FARID und N.A. STARKOVSKY
J. chem. Soc. 4522 (1963)

10 BANWELL, C.N. und N. SHEPPARD
Mol. Phys. 3, 351 (1960)

11 BATTERHAM, T.J., L. TSAI und H. ZIFFER
Austral. J. Chem. 17, 163 (1964)

12 BEEREBOOM, J.J. und M.S.v.WITTENAU
J. org. Chem. 30, 1231 (1965)

13 BENRATH, A. und A.v. MEYER
Chem. Ber. 45, 2707 (1912)

14 BERNSTEIN, H.J., J.A. POPLE und W.G. SCHNEIDER
Canad. J. Chem. 35, 65 (1957)

15 BISSELL, E.R. und D.B. FIELDS
J. org. Chem. 29, 249 (1964)

16 BLOOMFIELD, M. "Sacred Books of the East, Hymns of Atharva-Veda" Vol. XLII, Clarendon Press, Oxford, 1897

17 BLUM, H.F. "Photodynamic action and diseases caused by Light" Rheinhold Publ. Comp., New York, 1941

18 BOEHME, W.R. Organic Syntheses Vol.33, S. 43 John Wiley, Inc. New York 1953

19 BÖHME, H. und H. BENTLER
Chem. Ber. 89, 1464 (1956)

20 BOOTH, H. Tetrahedron Letters 411 (1965)

21 BRADSHAW, J.S. J. org. Chem. 31, 237 (1966)

22 BRIEGLEB, G. "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer-Verlag, Berlin 1961

23 BROKKE, M.E. und B.E. CHRISTENSEN
J. org. Chem. 23, 589 (1958)

24 BRYCE-SMITH, D. und A. GILBERT
Proc. chem. Soc. 87 (1964)

25 BÜCHI, G., C.G. INMAN und E.S. LIPINSKY
J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 (1954)

26 CAVANAUGH, J.R. und B.P. DAILEY
J. chem. Physics 34, 1099 (1961)

27 CHEN, C.-Y. und R.J.W. Le FÈVRE
J. chem. Soc. 558 (1965)

28 CIAMICIAN, G. und P. SILBER
Chem. Ber. 35, 4128 (1902)

29 CIAMICIAN, G. und P. SILBER
Chem. Ber. 47, 640 (1914)

30 COHEN, A.D., N.SHEPPARD und J.J. TURNER
Proc. chem. Soc. 118 (1958)

31 COOK, E.W. und B.F. LANDRUM
J. heterocycl. Chem. 2, 327 (1965)

32 COOKSON, R.C., J.J. FRANKEL und J. HUDEC
Chem. Commun. 16 (1965)

33 COREY, E.J., J.D. BASS, R. Le MAHIEU und R.B. MITRA
J. Amer. chem. Soc. 86, 5570 (1964)

34 CORIO, P.L. Chem. Rev. 60, 363 (1960)

35 CRIEGEE, R. und H. HÖVER
Chem. Ber. 93, 2521 (1960)

36 DAUBEN, W.G. vorgetragen auf dem XIIIe Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles 1965

37 DEY, B.B., R.H.R. RAU und J. SANKARANARAYANAN
J. Indian chem. Soc. 9, 71 (1932); Chem. Zentralblatt 1019 (1932)

38 DISCHLER, B. und G. ENGLERT
Z. Naturforsch. 16a, 1180 (1961)

39 DISCHLER, B. und W. MAIER
Z. Naturforsch. 16a, 318 (1961)

40 ELIEL, E.L., N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL und G.A. MORRISON
"Conformational Analysis" Interscience Publ., New York 1965

41 EL-MOFTY, A.M. J. egypt. med. Assoc. 31, 651 (1948)

42 ELVIDGE, J.A. und R.G. FOSTER
J. chem. Soc. 590 (1963); 981 (1964)

43 ENTEL, J., C.H. RUOF und H.C. HOWARD
J. Amer. chem. Soc. 73, 4156 (1951)

44 EVANS, M.J. und E.B. LORD
Abstracts of papers presented to the 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen, 1965

45 FAHMY, I.R. und H. ABU-SHADY
Quart. J. Pharm. and Pharmacol. 20, 281 (1947); 21, 499 (1948)

46 FOWLKS, W.L. J. Invest. Dermatol. 32, 233 (1959)

47 FUSON, R.C., J.W. KNEISLEY und E.W. KAISER
Org. Syntheses Vol. 24, S. 33, John Wiley, Inc. New York 1944

48 GAGNAIRE, D. und E. PAYO-SUBIZA
Bull. Soc. chim. France 2623 (1963)

49 GATTERMANN, L. Liebigs Ann. Chem. 357, 373 (1907)

50 GOODWIN, R. und B. POLLOCK
Arch.Biochem. Biophysics 49, 1(1954)

51 GRANT, D.M. und H.S. GUTOWSKY
J. chem. Physics 34, 699 (1961)

52 GRANT, D.M., R.C. HIRST und H.S. GUTOWSKY
J. chem. Physics 38, 470 (1963)

53 HAMMOND, G.S., C.A. STOUT und A.A. LAMOLA
J. Amer. chem. Soc. 86, 3103 (1964)

54 HAMMOND, G.S. und N.J. TURRO
Science 142, 1541 (1963)

55 HARRIS, J.F. Jr. und D.D. COFFMAN
J. Amer. chem. Soc. 84, 1553 (1962)

56 HARTMANN, I.-M. Dissertat., Göttingen 1964

57 HOERNLE, A.F.R. "Studies in Medicine of Ancient India", Bower Manuscript, Calcutta 1893 - 1912

58 HORNER, L. und H. MERZ
Liebigs Ann. Chem. 570, 89 (1950)

59 HORNING, E.C. und D.B. REISNER
J. Amer. chem. Soc. 70, 3619 (1948); 72, 1514 (1950)

60 HUGGINS, M.L. J. Amer. chem. Soc. 75, 4123 (1953)

61 HUITRIC, A.C., J.B. CARR, W.F. TRAGER und B.J. Nist
Tetrahedron 19, 2145 (1963)

62 HUTTON, H.M. und T. SCHAEFER
Canad. J. Chem. 41, 2429 (1963)

63 IBN-ELBITAR "Mofradat El-Adweya" Vol. 11, S. 4; zitiert in: FAHMY, I.R., Quart. J. Pharm. and Pharmacol. 20, 291 (1947)

64 JAPP, F.R. und F. KLINGEMANN
Chem. Ber. 21, 2932 (1888)

65 JAPP, F.R. und N.H.J. MILLER
Chem. Ber. 17, 2825 (1884)

66 JENSEN, F.R., D.S. NOYCE, C.H. SEDERHOLM und A.J. BERLIN
J. Amer. chem. Soc. 82, 1256 (1960)

67 JOHNSTON, H.W., C.E. KASLOW, A. LANGSJOEN und R.L. SHRINER
J. org. Chem. 13, 477 (1948)

68 JONATHAN, N., S. GORDON und B.P. DAILEY
J. chem. Physics 36, 2443 (1962)

69 JONG, A.W.K. de Rec, trav. Chim. 43, 316 (1924)

70 JUN, M.-J. Dissertat., Aachen 1966

71 KARPLUS, M. J. chem. Physics 30, 11 (1959)

72 KARPLUS, M. J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963)

73 KATRITZKY, A.R., A.M. MONRO, G.W.H. POTTER, R.E. REAVILL und M.J. SEWELL
Chem. Commun. 58 (1965)

74 KAUFMAN, K.D. und L.R. WORDEN
J. org. Chem. 25, 2222 (1960)

75 KAWAI, S., T. NAKAMURA und N. SUGIYAMA
Chem. Ber. 72, 1146 (1939)

76 KLING, O. und H.L. SCHLÄFER
Z. Elektrochem. 65, 142 (1961)

77 KLINGER, H. Chem. Ber. 19, 1869 (1886)

78 KLINGER, H. Liebigs Ann. Chem. 249, 137 (1888)
382, 211 (1911)

79 KÖLLER, H. Dissertat., Göttingen 1962

80 KRAUCH, C.H. und S. FARID
Chem. Ber., im Druck

81 KRAUCH, C.H., S. FARID und D. HESS
Chem. Ber. 99,1881(1966)

81a KRAUCH, C.H., S. FARID und D. HESS
unveröffentlicht, 1964

82a KRAUCH, C.H., S. FARID, D. HESS, J. KUHLS und W. METZNER
Angew. Chem. 76, 593 (1964)

82b KRAUCH, C.H., S. FARID, W. METZNER, D. HESS und H.-J. PIEK
Chimia 20, 59 (1966)

83 KRAUCH, C.H., S. FARID, S. KRAFT und A. WACKER
Biophysik 2, 301 (1965)

84a KRAUCH, C.H., S. FARID und G.O. SCHENCK
IUPAC-Kongress Abstracts, A. 5-15 S. 212 (1963)

84b KRAUCH, C.H., S. FARID und G.O. SCHENCK
Mitteilungsblatt der chemischen Gesellschaft in der DDR 12, 263 (1965)

85 KRAUCH, C.H., S. FARID und G.O. SCHENCK
Chem. Ber. 98, 3102 (1965)

86 KRAUCH, C.H., S. FARID und G.O. SCHENCK
Chem. Ber. 99, 625 (1966)

87 KRAUCH, C.H. und W. METZNER
Chem. Ber. 98, 2106 (1965)

88 KRAUCH, C.H., W. METZNER und G.O. SCHENCK
Naturw. 50, 710 (1963)

89 KRÖNERT, H. und G.O. SCHENCK
Chemie-Ingenieur-Technik 35, 641 (1963)

90 KUSKE, H. Arch. f. Dermat. u. Syph. 178, 112 (1938); Dermatologica 82, 273 (1940)

91 LASZLO, P. und P.v.R. SCHLEYER
J. Amer. chem. Soc. 85, 2709 (1963)

92 LAUFER, B. "Sino-Iranica Anthropological Series" Vol XV, Nr. 3, Field Museum of Natural History, Chicago 1947

93 LUTZ, R.E. und R.J. ROWLETT, Jr.
J. Amer. chem. Soc. 70, 1359 (1948)

94 MARTIN, J. und B.P. DAILEY
J. chem. Physics 37, 2594 (1962)

95 MAYO, P. de
in R.A. Raphael, E.C. Taylor und H. Wynberg "Advances in organic Chemistry, Methods and Results" Interscience Publ., Vol. 2, S. 367, New York 1960

96 McCONNEL, H.M., A.D. McLEAN und C.A. REILLY
J. chem. Physics 23, 1152 (1955)

96a McLAUCHLAN, K.A. und T. SCHAEFER
Canad. J. Chem. 44, 321 (1966)

97 METZNER, W. Dissertat., Bonn 1966

98 MORRISON, M.J. J. Amer. chem. Soc. 87, 932 (1965)

99 MULLER, N. und W.C. TOSCH
in J.R. Ferraro und J.S. Ziomek "Developments in Applied Chemistry" Vol. 2, S. 98, Plenum Press, New York, 1963

100 MUSAJO, L. und G. RODIGHIERO
Experientia 18, 153 (1962)

101 MUSHER, J.I. Mol. Phys. 4, 311 (1961)

102 MUSTAFA, A. J. chem. Soc. 83 (1949) Supl.

103 MUSTAFA, A. J. chem. Soc. 1034 (1951)

104 MUSTAFA, A. und A.M. ISLAM
J. chem. Soc. 81 (1949)

105 ORTHNER, L. und L. REICHEL
"Organisch-chemisches Praktikum" Verlag Chemie, Berlin 1929

106 PATERNO, E. und G. CHIEFFI
Gazz. chim. ital. 39, 341 (1909)

107 PATHAK, M.A. und T.B. FITZPATRICK
J. Invest. Dermatol. 32, 255 (1955)

108 PAULING, L. "The Nature of the Chemical Bond" Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1942

109 PFUNDT, G. Diplomarbeit, Göttingen 1958

110 PFUNDT, G. Dissertat., Göttingen 1962

111 PFUNDT, G. und S. FARID
Tetrahedron 22, 2237 (1966)

112 PFUNDT, G. und G.O. SCHENCK
in J. Hamer "1.4-Cycloaddition Reactions in Heterocyclic Synthesis" Academic Press, New York, im Druck

113 POPLE, J.A., W.G. SCHNEIDER und H.J. BERNSTEIN
Canad. J. Chem. 35, 1060 (1957)

114 POPLE, J.A., W.G. SCHNEIDER und H.J. BERNSTEIN
"High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, Inc., New York 1959

115 RAPPOLDT, M.P. Dissertat., Univ. Leiden 1958

116 RHEINBOLDT, H. und M. KIRCHHEISEN
J. prakt. Chemie [2] 113, 348(1926)

117 ROBERTS, J.D. Angew. Chemie 75, 20 (1963)

118 ROCKLIN, A.L. Amer. Pat., 2,920,082 (1960); C.A. 54, 10959 (1960)

119 RODIGHIERO, G. und V. CAPPELLINA
Gazz. chim. ital. 91, 103 (1961)

120 RUBIN, M.B. J. org. Chem. 28, 1949 (1963)

121 RUBIN, M.B. und P. ZWITKOWITS
J. org. Chem. 29, 2362 (1964); Tetrahedron Letters 2453 (1965)

122 SAKURAI, H., K. SHIMA und I. AONO
Bull. chem. Soc. Jap. 38, 1227 (1965)

123 SALTIEL, J. in A.F. Scott "Surevey of Progress in Chemistry" Vol.2, S.239, Academic Press, New York 1964

124 SAMITOV, Y.Y. und R.M. AMINOVA
J. Structural Chemistry 5, 189 (1964)

125 SCHAEFER, T. Canad. J. Chem. 40, 1 (1962)

126 SCHAEFER, T., F. HRUSKA und G. KOTOWYCZ
Canad. J. Chem. 43, 75 (1965)

127 SCHAFFNER, K., Fortschr.Chem. Org. Naturstoffe 22, 1 (1964)

128 SCHENCK, G.O. Dechema-Monographien 24, 105 (1955)

129 SCHENCK, G.O. Z. Elektrochem. 64, 997 (1960)

130 SCHENCK, G.O., W. HARTMANN, S.-P. MANNSFELD, W. METZNER und C.H. KRAUCH
Chem. Ber. 95, 1642 (1962)

131 SCHENCK, G.O., I. HARTMANN und W. METZNER
Tetrahedron Letters 347 (1965)

132 SCHENCK, G.O., W. HARTMANN und R. STEINMETZ
Chem. Ber. 96, 498 (1963)

133 SCHENCK, G.O., G. PFUNDT und R. KOPP
Strahlentherapie 115, 497 (1961)

134 SCHENCK, G.O. und G.A. SCHMIDT-THOMÉE
Liebigs Ann. Chem. 584, 199 (1953)

135 SCHENCK, G.O. und R. STEINMETZ
Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962)

136 SCHENCK, G.O., I. v. WILUCKI und C.H. KRAUCH
Chem. Ber. 95, 1409 (1962)

137 SCHÖNBERG, A. "Präparative organische Photochemie" Springer-Verlag, Berlin 1958

138 SCHÖNBERG, A., N. LATIF, R. MOUBASHER und W.I.AWAD
J. chem. Soc. 374 (1950)

139 SCHÖNBERG, A., N. LATIF, R. MOUBASHER und A.SINA
J. chem. Soc. 1364 (1951)

140 SCHÖNBERG, A. und A. MUSTAFA
Nature 153, 195 (1944);
J. chem. Soc. 387 (1944)

141 SCHÖNBERG, A. und A. MUSTAFA
J. chem. Soc. 551 (1945)

142 SCHÖNBERG, A. und A. SINA
Nature 161, 481 (1948);
J. Amer. chem. Soc. 72, 4826 (1950)

143 SEARLES, S.Jr. in A. Weissberger "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" Vol. 19, S. 983, Interscience Publishers, New York 1964

144 SHRINER, R.L. und W.R. KNOX
J. org. Chem. 16, 1064 (1951)

145 SINGER, L.A. und P.D. BARTLETT
Tetrahedron Letters 1887 (1964)

146 SMITH, L.I. Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, S.254, John Wiley, Inc., New York 1948

147 SMITH, L.I. und F.J. DOBROVOLNY
J. Amer. chem. Soc. 48, 1420 (1926)

148 SMITH, L.I. und P.M. RUOFF
J. Amer. chem. Soc. 62, 145 (1940)

149 SMITH, W.B. und B.A. SHOULDERS
J. physic. Chem. 69, 579 (1965)

150 SPÄTH, E. und P. KAINRATH
Chem. Ber. 70, 2272 (1937)

151 SRINIVASAN, R. J. Amer. chem. Soc. 82, 775 (1960)

152 STEINMETZ, R., W. HARTMANN und G.O. SCHENCK
Chem. Ber. 98, 3854 (1965)

153 STERNHELL, S. Rev.Pure and Appl. Chem. 14, 15 (1964)

154 STOBBE, H. und R. BREMER
J. prakt. Chem. 123, 1 (1929)

155 STRÖM, K.T. Chem. Ber. 37, 1383 (1904)

156 SUHR, H. "Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie" Springer-Verlag, Berlin 1965

157 SUMMERBELL, R.K. und R.R. UMHOEFER
J. Amer. chem. Soc. 61, 3016 (1939)

158 THORWALD, J. "Macht und Geheimnis der frühen Ärzte" Verlag Knaur, München 1962

159 TOKI, S., K. SHIMA und H. SAKURAI
Bull. chem. Soc. Jap. 38, 760(1965)

160 TURRO, N.J. "Molecular Photochemistry" W.A. Binjamin, Inc., New York 1965

161 VOGEL, E. Angew. Chem. 72, 11 (1960)

162 WAUGH, J.S. und S. CASTELLANO
J. chem. Physics 35, 1900 (1961)

163 WESSELY, F. und K. DINJASKI
Monatsh. 64, 131 (1934)

164 WESSELY, F. und J. KOTLAN
Monatsh. 86, 430 (1955)

165 WHITMAN, D.R. J. Mol. Spectroscopy, 10, 250 (1963)

166 WILLIAMSON, K.L. J. Amer. chem. Soc. 85, 516 (1963)

167 WILLIAMSON, K.L., C.A. LANFORD und C.R. NICHOLSON
J. Amer. chem. Soc. 86, 762 (1964)

168 WOHL, A. und E. BERTHOLD
Chem. Ber. 43, 2175 (1910)

169 YANG, N.C., M. NUSSIM und D.R. COULSON
Tetrahedron Letters 1525 (1965)

170 YANG, N.C., M. NUSSIM und M.J. MUROW
Tetrahedron Letters 3657 (1964)

L e b e n s l a u f

Am 23. Dezember 1936 wurde ich als zweiter Sohn des Diplom-Volkswirts Farid Yacoub und seiner Ehefrau Mary, geb. Adeeb, in Fajum/Ägypten geboren. Im Januar 1937 starb mein Vater. Vom Herbst 1941 bis Sommer 1952 besuchte ich "The Tawfic Coptic Primary and Secondary Schools" in Fajum. Im Sommer 1953 bestand ich die Reifeprüfung an der "Fayoum Secondary School".

Mit dem WS 1953/54 begann ich ein Chemiestudium an der A'in-Shams Universität in Kairo und erhielt im Juli 1957 den Grad "Bachelor of Science". Anschließend gehörte ich bis Juni 1961 - unterbrochen durch einen 18 monatigen Militärdienst - der pharmazeutischen Firma "The Memphis Chemical Co." Kairo, an, die mir nebenher Gelegenheit bot, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F.G. Baddar eine Arbeit über das Thema "The Coumarins of Ammi visnaga (L.)" anzufertigen, die ich mit der Erlangung des Grades "Master of Science" beschloß.

Seit Juli 1961 halte ich mich in der Bundesrepublik Deutschland auf, wo ich zunächst am Goethe-Institut die Grundlagen der deutschen Sprache erlernte. Nach einsemestrigem Studium an der TH Stuttgart begann ich in der Abteilung Strahlenchemie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.O. Schenck mit Versuchen zur Photooxidation von Ascorbinsäure. Vom Oktober 1962 bis November 1965 war ich mit der experimentellen Durchführung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Awad, Baddar, Bredereck, Brockmann, Girgis, Hanna, Helal, Ibrahim, Jost, Lendle, Lüttke, Nooh, Razouk, Schenck, Tobia.